Postverlagsort Dresden

BAND 88 SEPTEMBER 1939 HEFT 3

...SITY OF HAWAII
DEC 1 1939
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden (Prof. Dr. E. Manegold).

Manegold, E., und **K. Kalauch** (Dresden), Über Kapillarsysteme XXII$_4$. Über die Herstellung und Kennzeichnung elektropositiver Membranen (mit 14 Abb.) . . . 257

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Hüttig, G. F., und **G. Markus** (Prag), Der Übergang von γ-Aluminiumoxyd in α-Aluminiumoxyd und seine Beeinflussung durch die Anwesenheit von Fremdgasen. (Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 116. Mitteilung.) Röntgenaufnahmen von O. Hnevkovsky (mit 10 Abb.) 274

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia.

Balarew, D., und **N. Kolarow** (Sofia), Der disperse Bau der festen Realkristallsysteme und seine thermodynamische Begründung, II. 288

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Deutschen Celluloid-Fabrik Eilenburg.

Wehr, W., Beiträge zur Kenntnis der Alterungserscheinungen und der Molekülgrößen von Kettenkomplexen in Lösung (mit 3 Abb.) [Schluß] 290

Aus der Medizinischen Fakultät der Universität Lille.

Swyngedauw, J. (Lille), Elektrolyse und Elektroosmose in Gelatine (mit 7 Abb.) . 318

Aus der Abteilung für technische Kolloidchemie des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Sauer, E., und **W. Aldinger** (Stuttgart), Oberflächenspannung und Schaumbildung bei Glutinlösungen (mit 15 Abb.) 329

S. P. L. Sørensen und die Kolloidchemie . 340

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Kellermann, A., und **E. Lange** (Erlangen), Über die Adsorption potentialbestimmender Ionen, II. Einfluß der Art und Konzentration der Gegenionen auf die Adsorption potentialbestimmender Ionen (mit 9 Abb.) 341

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes, Hamburg.

Meyer, K. A. G. (Hamburg), Neue Arbeiten über Aerosole 1937—1938. (Staub, Rauch, Nebel) 348

Referate:

I. Grenzschichtforschung 356
II. Film- und Fadenforschung 356
III. Kolloidforschung 357
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 360
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 362
VI. Biochemie und Medizin 362
VII. Technische Kolloidforschung 367

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Bücherbesprechungen:

Staudinger, H., Über die makromolekulare Chemie 369
de Broglie, L., Licht und Materie. Ergebnisse der Neuen Physik 369
Herzberg, G., Molekülspektren und Molekülstruktur. 1. Zweiatomige Moleküle . . 370
Mittasch, A., Kurze Geschichte der Katalyse in Praxis und Theorie 370
Pelshenke, P., Untersuchungsmethoden für Brotgetreide, Mehl und Brot 370
Le Chatelier, Béhal, Urbain, Bertrand, Perrin, Délépine, Lespieau, Les Classiques de la Découverte Scientifique (Mémoires des Chimie) 370
Hallmann, L., Klinische Chemie und Mikroskopie 371
Lloyd, D. J., und A. Shore, Chemistry of the Proteins, 2. Aufl. 371
Bucciardi, G., Valutazione Biologica dei Medicamenti. (Biologische Auswertung von Heilmitteln) 371
Heyden, Jahrbuch 1938 372
v. Angerer, E., Wissenschaftliche Photographie. Eine Einführung in Theorie und Praxis, 2. Aufl. 372
Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung Agfa. Bd. 6 372
Broese van Groenou, H., Die Kreosotierung von Buchenholz und die Faktoren, welche darauf Einfluß haben 372
Bernhauer, K., Gärungschemisches Praktikum, 2. Aufl. 373
Lebensmittel und Rohstoffe vom Wal 373
Kausch, O., Das chemische Feuerlöschwesen 373

Patent-Teil

Machu, W. (Wien), Gesinterte hochschmelzende Hartstoffe 373

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Angelescu, E., und V. Ciortan, Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, IV.

Joly, M., Die Viskosität monomolekularer Oberflächenfilme.

Kulkarni, B. S., und S. K. K. Jatkar, Aktivisierung und reinigende Eigenschaften von Fullererde. 6. Teil.

Kellermann, A., und E. Lange, Über die Adsorption potentialbestimmender Ionen, III.

Manegold, E., und K. Solf, Über Kapillarsysteme XIX., 9.

Hoffmann, K., Grundzüge der optischen Abbildung durch Elektronen und Anwendungen (Elektronenmikroskopie).

Sata, N., und N. Naruse, Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen. V. Mitteilung: Über den Einfluß auf die Thixotropie. 2.

Goria, C., Fibrosität, Wachstum und Deformation von Fäden von Alkalimetallen.

Hock, L., und H. Leber, Die Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Kautschuklösungen.

Kausche, G. A., und H. Ruska, Die Sichtbarmachung der Adsorption von Metallkolloiden an Eiweißkörper. I.

Wöhlisch, E., Statistisch-kinetische Theorie, Thermodynamik und biologische Bedeutung der kautschukartigen Elastizität.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Wannow, H. A., Über eine neue Methode zur quantitativen Koagulationsmessung.

Elöd, E., und Schachowskoy, Zur Theorie der mineralischen Gerbung.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.
Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317 Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

88. Band September 1939 Heft 3

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden (Prof. Dr. E. Manegold).

Über Kapillarsysteme XXII$_4$.

Über die Herstellung und Kennzeichnung elektropositiver Membranen.

Von Erich Manegold und Karl Kalauch (Dresden).

(Eingegangen am 28. Juli 1939)

A. Allgemeine Bemerkungen.

Die in dem vorhergehenden Teil (Kolloid-Z. **86**, 313, 1939) beschriebenen Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen lassen deutlich erkennen, wie außerordentlich wichtig für die Beherrschung aller Elektroreinigungsverfahren der Besitz von Membranen oder Diaphragmen ist, die in ihrer Porösität und Polarität richtig abgestuft sind.

Die beste Reinigungswirkung der Elektrolyse ist zu erwarten, wenn die zu reinigende Lösung nach der Anode hin durch eine 100 proz. anionenpermeabele und nach der Kathode hin durch eine 100 proz. kationenpermeabele Membran begrenzt wird.

Während der gesamten Reinigungszeit müssen die Membranen natürlich ihre selektive Permeabilität beibehalten.

Die reproduzierbare Herstellung von Membranen bestimmter mittlerer Kapillarweite und bestimmter statistischer Verteilung der Kapillarweiten bereitet heute keine grundsätzlichen Schwierigkeiten mehr, es ist aber noch immer ein sehr großes und jetzt sehr vordringliches Problem, Membranen bestimmter Polarität reproduzierbar anzufertigen. Diese Schwierigkeiten beziehen sich ganz besonders auf Membranen mit positiver Wandladung, d. h. anionenpermeabele Membranen. Es ist sehr auffallend, daß das gesamte Material, das uns die belebte und unbelebte Natur zur Anfertigung von Diaphragmen oder zur Verwendung als Diaphragmen zur Verfügung stellt, entweder eine negative Wandladung trägt oder sich amphoter oder neutral verhält.

Ein in sich zusammenhängendes anorganisches Material mit eindeutig positiver konstanter Wandladung ist bisher noch nicht gefunden worden[1]).

Nach unserer Ansicht liegt der tiefere Grund wohl darin, daß die hierfür in erster Linie in Frage kommenden starken Basen (Alkali- und Erdalkalihydroxyde) wegen ihrer geringen Wertigkeit nicht die Möglichkeit besitzen, durch Wasseraustritt ein zusammenhängendes und unlösliches Gerüst zu bilden. Erst bei Anwesenheit von 3 OH-Gruppen ist mit dem Auftreten dieser räumlichen Vernetzung zu rechnen.

Das $Al(OH)_3$ würde also aus rein strukturellen und valenzmäßigen Gründen als Baumaterial für eine positiv geladene Membran geeignet sein, wenn nicht durch seine amphotere Natur der Wert der Membran sehr herabgesetzt würde.

Ähnlich verhalten sich alle OH-Verbindungen der höherwertigen Elemente: sie können in mechanischer Hinsicht gutes Diaphragmen-Baumaterial liefern, aber in elektrischer Hinsicht ist dieses Material entweder amphoter, neutral oder ausgesprochen sauer (d. h. negativ geladen).

Die belebte Natur benützt für ihre Zwecke in erster Linie amphotere Membranen, die hinsichtlich ihrer Permeabilität eine gewisse Selbststeuerung besitzen, die der räumlichen Verbreitung anomaler Reaktionsstörungen automatisch entgegenwirkt (vgl. den vorhergehenden Teil S. 336). Durch Verwendung amphoterer Substanzen mit verschiedener Lage ihres isoelektrischen Punktes kann die Natur den verschiedensten selektiven Permeabilitätsansprüchen ihrer Organe gerecht werden, sofern sie gleichzeitig dafür sorgt, daß auch die lokale Verteilung dieser Substanzen hinsichtlich ihrer Form und Menge richtig gesteuert wird.

Auch bei Laboratoriumsversuchen hat man, mangels eindeutig positiver Membranen, von amphoteren Anodenmembranen vielfach Gebrauch gemacht.

Ettisch, Bradfield und Ewig[2]) verwerfen die oft empfohlene Chromat-Gelatine, „weil sie auch nach längerer Reinigung immer noch langsam Elektrolyte abgibt".

[1]) Eine Zusammenstellung der hierüber ausgeführten älteren Versuche findet sich bei P. H. Prausnitz und J. Reitstötter, Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse (Dresden und Leipzig 1931), S. 67ff.

[2]) G. Ettisch, R. Bradfield und W. Ewig, Zur Frage der Elektrodialyse des Serums, Kolloid-Z. **45**, 141 (1928).

Eine hämoglobinhaltige Kollodium-Membran leistet dagegen als Anodenmembran schon bessere Dienste. Die Verfasser geben folgende Herstellungsbedingungen an:

„Kollodiumlösung (Schering) wurde langsam in die Mitte einer trocknen Petrischale ausgegossen, bis der Boden völlig bedeckt war. Nachdem sie 40 Minuten lang getrocknet hatte, füllte man die Schale mit destilliertem Wasser. Man darf nicht zu lange trocknen lassen, weil sonst das Hämoglobin vom Kollodium nicht adsorbiert wird. Nach einer Stunde löst sich die Membran vom Schalenboden. Nun taucht man sie in eine zweiprozentige wässerige Hämoglobinlösung. Sie verweilt dort, je nach den Zwecken, denen sie dienen soll, eine längere oder kürzere Zeit, meistens 40 Stunden. Dann wird das nicht adsorbierte Hämoglobin abgespült, und die Membran ist für den Versuch fertig. Die besten Membranen sind blutrot gefärbt.

Benutzt man eine solche Membran bei der Elektrodialyse einer reinen NaCl-Lösung in der Mittelkammer, so tritt anfänglich ein leichtes Schäumen ein, ein Zeichen, daß irgend ein kapillaraktiver Stoff von der Membran abgegeben wird. Dies hört aber bald beim Weiterführen der Elektrodialyse auf. Die Membran ist dann durchaus beständig, und man konnte bei der Elektrolyse von Salzen — auch nach Monaten — übereinstimmende Ergebnisse erzielen.

Benutzte man die Membran längere Zeit an der Kathodenseite, so wurde die Farbe heller und die Festigkeit nahm erheblich ab. Aber selbst dann war das Verhalten bei der Elektrodialyse nicht merklich verändert.

Die in der beschriebenen Weise hergestellten Hämoglobin-Membranen waren symmetrisch. Ließ man das Hämoglobin nur auf der einen Seite adsorbieren, so erhielt man eine unsymmetrische Membran, deren Durchlässigkeit für Anionen größer war, wenn man die Hämoglobinseite der Mittelkammer zukehrte."

Der isoelektrische Punkt des Hämoglobins liegt bei $p_H = 6{,}8$.

Besser als die Hämoglobin-Kollodium-Membran verhält sich nach Ansicht der Verfasser eine „Serum-Elektrodialysat-Membran" als Anodenmembran. „Die Kollodium-Membran wird 48 Stunden lang mit Serumeiweiß getränkt, das vorher mit einer Hämoglobin-Kollodium-Membran an der Anode elektrodialysiert worden war. Ihm fehlten also Euglobulin und Elektrolyte. Es hatte ein p_H von 5,4."

Um die Wirkungsweise verschiedener Anodenmembranen (die Kathodenmembran besteht in allen Fällen aus Pergament) vergleichen zu können, sei das von Ettisch und Mitarbeitern gefundene Kurvenbild der Abhängigkeit des p_H-Wertes der Versuchslösung von der Versuchsdauer wiedergegeben.

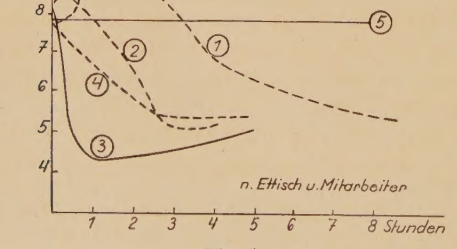


Fig. 1

Hierin bezieht sich:

Kurve 1 auf 100 ccm unverdünnten Serums.
120 Volt. 96 Ohm.
Anodenmembran: Hämoglobin-Kollodium.
Membranfläche: 25 qcm.
Membranabstand 6 cm.
Spülgeschwindigkeit des H_2O in den Elektrodenräumen: 20 ccm/Min.
Das Serum wird durchrührt.

Kurve 2 auf 50 ccm Serum auf 120 ccm aufgefüllt.
120 Volt. 52 Ohm.
Sonst die gleichen Versuchsbedingungen wie bei Kurve 1.

Kurve 3 auf 100 ccm unverdünnten Serums.
120 Volt. 52 Ohm.
Anodenmembran: Kollodium.
Sonst wie bei Kurve 1.

Kurve 4 auf 100 ccm unverdünnten Serums.
120 Volt. 80 Ohm.
Anodenmembran: Serum-Elektrodialysat-Kollodium.
Sonst wie bei Kurve 1.

Die Verfasser bemerken hierzu:

Kurve 1. „In der ersten halben Stunde der Elektrodialyse verschob sich die Reaktion des Serums nicht merklich, in der zweiten und dritten halben Stunde wurde das Anion rascher entfernt als das Kation, die Flüssigkeit in der Mittelkammer wurde alkalischer. Von da ab nahm das p_H allmählich ab und erreichte schließlich asymptotisch einen Wert in der Nähe von $p_H = 5{,}0$. Das Serum wurde nicht so stark alkalisch wie bei Anwendung einer Chromgelatine-Membran an Stelle der Hämoglobin-Membran."

Kurve 2. „Elektrodialysierte man eine verdünntere Lösung mit den gleichen Membranen, so erhielt man ein noch befriedigenderes Ergebnis. Die stärkere Alkalisierung zu Beginn der Elektrodialyse fehlte fast ganz."

Kurve 3. Die negative Kollodium-Membran bewirkt sofort eine sehr unerwünschte starke Säuerung des Serums.

Kurve 4. „Vergleicht man die Kurven 3 und 4, so erkennt man, daß die Elektrodialyse mit der ‚Serum-Elektrodialysat-Membran' eigentlich nichts mehr zu wünschen übrig läßt: Das Serum ist unverdünnt, die Stromstärke 20—30 Milliampere je Quadratzentimeter Membranfläche, die Reaktion der Flüssigkeit geht weder stark ins Saure noch ins Alkalische, sondern das p_H sinkt gleichförmig von 7,65 auf 5,35.

Diese Membrananordnung erfüllt also durchaus die höchsten Anforderungen, die man an die elektrodialytische Fraktionierung des Serums stellen kann und die kürzlich von Ettisch und Ewig (Biochem. Z. **195**, 175) dargelegt worden sind. Dort wurde bereits eine Membrangruppe angegeben, die diesen Anforderungen genügt, es ist dies eine Eieralbumin-Membran an der Anode, eine Pergament-Membran an der Kathode.

Daß die Änderung des p_H bei der Elektrodialyse stark von der Natur der Elektrolyte abhängt, geht auch aus folgenden Versuchen hervor:

Es wurde eine Ringer'sche Lösung, die den gleichen Elektrolytgehalt wie das Serum hatte, einmal mit einer Hämoglobin-Membran, einmal mit einer ‚Serum-Elektrodialysat-Membran' — beide an der Anode — elektrodialysiert. Das Verhalten glich weitgehend dem bei dem Serum beobachteten. Bei der Hämoglobin-Membran wurde die Lösung erst alkalisch, bei der ‚S—E-Membran' nur ganz allmählich schwach sauer, wobei die zeitliche Änderung der bei der Elektrodialyse des Serums beobachteten ähnlich war. Daß die Verschiebung ins Alkalische bei der Ringer'schen Lösung so viel stärker ist als beim Serum, liegt wohl daran, daß dieser Lösung im Gegensatz zum eiweißhaltigen Serum die Pufferung fehlt."

„Die Verschiedenheit zwischen dem isoelektrischen Punkt von Hämoglobin (6,8) und dem p_H von etwa 5,4 (für die ‚S—E-Membran' charakteristisch) bedingt, daß das Hämoglobin auch in schwach saurer Lösung stärker positiv ist als das für die ‚S—E-Membran' maßgebende Eiweiß."

Die von uns in die Fig. 1 eingezeichnete Linie 5 würde etwa der Wirkung einer idealen Membrananordnung entsprechen.

Wir haben dieses Beispiel ausführlich beschrieben, um deutlich hervortreten zu lassen, wie bescheiden man noch hinsichtlich der „höchsten Anforderungen ist, die man an eine Membrananordnung zur elektrodialytischen Fraktionierung des Serums" stellt:

Eine Membrananordnung, die innerhalb 3 Stunden den p_H-Wert des Serums von 7,65 auf 5,35 verschiebt, wobei die Stromstärke bei konstanter Spannung von 0,73 Ampere auf 0,009 Ampere sinkt, „genügt den höchsten Anforderungen, die man an die elektrodialytische Fraktionierung des Serums stellen kann."

Berücksichtigt man, daß es sich beim Serum um ein stark gepuffertes System handelt, so kann man — absolut genommen — noch keineswegs von einer idealen Membrananordnung sprechen, sondern wir müssen weiterhin versuchen, diesen Idealfall zu verwirklichen.

Die nachfolgenden Versuche dienen dem Zweck, Membranen mit positiver Wandladung herzustellen, deren Ladungskonstanz möglichst groß ist.

I. Die Methoden zur Kennzeichnung der Membranen.

Von der gesuchten Membran verlangen wir zunächst nur eine positive Wandladung, die sich bei allen Elektro-Reinigungsverfahren nicht wesentlich ändern soll.

Alle Eigenschaften, die für die Hohlraumstruktur der Membran charakteristisch sind (wie Hohlraumvolumen pro Kubikzentimeter, Membrandicke, Wasserdurchlässigkeit) treten vorläufig völlig in den Hintergrund. Diese Messungen werden erst dann ausgeführt, wenn eine den obigen Ansprüchen genügende Membran gefunden ist, bei der sich eine genauere Vermessung des Hohlraumsystems lohnt.

Die Natur der Wandladung prüfen wir durch die Bestimmung des Dialysepotentials und die Konstanz der Ladung durch die Bestimmung der elektroosmotischen Wasserüberführung.

A. Die Bestimmung des Dialysepotentials.

1. Selektivität, Polarität und Siebwirkung.

Die „Polarität" kennzeichnet den Charakter der Membransubstanz in elektrischer Hinsicht. Wir unterscheiden eine eindeutig polare Membransubstanz mit positiver oder negativer Wandladung von einer amphoteren und einer apolaren oder neutralen Membransubstanz.

Unter „Siebwirkung" verstehen wir die räumliche Behinderung, die ein diffundierendes oder strömendes Teilchen auf seinem Weg durch das Hohlraumsystem einer Membran erfährt.

Diese Siebwirkung kann nach Manegold und Hofmann[3]) durch die Siebkonstante φ quantitativ ausgedrückt werden:

$\varphi = 0$ entspricht einer völligen Behinderung. Die Teilchen können das Hohlraumsystem nicht passieren.

$\varphi = 1$ entspricht einer fehlenden Behinderung. Die Teilchen treten unbehindert durch das Hohlraumsystem hindurch.

Der behinderte Durchtritt entspricht also Siebkonstanten, deren Zahlenwert zwischen $\varphi = 0$ und $\varphi = 1$ liegt.

Die „Selektivität" bezieht sich auf die Permeabilität einer Membran für die Ionen eines Salzes. (Es handelt sich hier also um eine polarselektive Permeabilität im Gegensatz zu der noch wenig untersuchten apolar-selektiven Permeabilität von Kapillarsystemen.)

Läßt die Membran nur die Anionen oder die Kationen hindurchtreten, so ist sie „unipolar selektiv" oder „unipolar permeabel" oder „100proz. anionen-selektiv" oder „100proz. anionen-permeabel" usw. Läßt die Membran beide Ionensorten hindurchtreten, aber die eine Ionensorte bevorzugt vor der anderen, so ist sie „bipolar-anionen-selektiv" oder „bipolar-anionen-permeabel" oder „bevorzugt-anionen-permeabel" usw.

Nach der von K. H. Meyer und J. F. Sievers entwickelten quantitativen Theorie des

[3]) E. Manegold und R. Hofmann, Die Siebwirkung der Membranen auf homodispers gelöste Stoffe, Kolloid-Z. **51**, 220 (1930).

Dialysepotentials ist die polare Selektivität der Membranpermeabilität bedingt durch die Polarität der Membransubstanz und durch die Siebwirkung des Hohlraumsystems auf die hindurchwandernden Teilchen.

2. Das Dialysepotential von KCl-Lösungen.

Wenn in der Kette:

0,1 n KCl-Membran—0,01 n KCl

ein Potentialunterschied auftritt, so geht daraus hervor, daß die verwendete Membran selektivpermeabel sein muß, weil ohne Anwesenheit der Membran zwischen verschieden konzentrierten KCl-Lösungen kein meßbarer Potentialunterschied auftritt.

Zeigt die verdünntere Lösung der obigen Kette eine positive Aufladung, so ist die Membran bevorzugt kationen-permeabel, zeigt sie eine negative Aufladung, so ist sie bevorzugt anionen-permeabel. Setzt man für das freie Diffusionpotential (E_D) der Kette

0,1 n KCl—0,01 n KCl

den Zahlenwert von —0,3 mV ein, so muß nach Einschaltung einer selektiv-permeabelen Membran der Zahlenwert des Dialysepotentials (E_δ) zwischen —0,3 und $\pm$58 mV liegen.

Liegt der Zahlenwert zwischen —0,3 und —58 mV, so ist die Membran bevorzugt anionenpermeabel, liegt er zwischen —0,3 und +58 mV, so ist die Membran bevorzugt kationen-permeabel.

Dem Zahlenwert —58 mV entspricht eine 100proz. Anionen-Permeabilität und dem Wert +58 mV eine 100proz. Kationen-Permeabilität.

Kann man nun aus dem Vorzeichen des Dialysepotentials der KCl-Lösungen eindeutig die Polarität der verwendeten Membransubstanz bestimmen?

Diese Frage ist für uns so wichtig, daß wir darauf etwas näher eingehen müssen.

Jedes Dialysepotential, dessen Zahlenwert und Vorzeichen von dem freien Diffusionspotential des verwendeten Salzes abweicht ($E_\delta \mp E_D$), ist letzten Endes auf eine unterschiedliche elektrische Behinderung oder auf eine unterschiedliche räumliche Behinderung oder gleichzeitig auf eine unterschiedliche elektrische und räumliche Behinderung der durch die Membran wandernden Ionen zurückzuführen.

Die elektrische Behinderung ist durch die Polarität der Membransubstanz bedingt. Sie bewirkt, daß zwischen den Ionen innerhalb und außerhalb der Membran eine Donnan-Verteilung auftritt, die in verdünnten und hochverdünnten Lösungen den Durchtritt von Salzmolekülen verhindert, selbst wenn dies aus räumlichen Gründen möglich wäre. Es kann jetzt nur ein Ionenaustausch durch die Membran hindurch stattfinden, und zwar entweder von Kationen oder von Anionen, je nachdem ob die polare Membransubstanz eine ortsfeste positive oder negative Wandladung trägt.

Das Dialysepotential polarer Membranen erreicht bei den höchsten Verdünnungen demnach stets einen Wert von ca. $\pm$ 58 mV für 1×1-wertige Salze.

Mit wachsender Salzkonzentration geht die elektrische Behinderung jedoch immer mehr zurück und das Dialysepotential wird kleiner als $\pm$ 58 mV.

Besteht für die Ionen des untersuchten Salzes keine räumliche Behinderung, so strebt das Dialysepotential mit wachsender Konzentration dem freien Diffusionspotential des betreffenden Salzes zu ($E_\delta = E_D$).

Auch die unterschiedliche räumliche Ionenbehinderung kann — unabhängig von der Membranpolarität — für sich allein ein Dialysepotential bedingen, das jedoch ebenso wie das freie Diffusionspotential von dem Absolutwert der Konzentration bei gleichem Konzentrationsverhältnis nur wenig abhängig ist.

Werden z. B. die Anionen am Durchtritt völlig behindert, so beträgt das Dialysepotential für das Konzentrationsverhältnis 1:10 bei allen Absolutkonzentrationen + 58 mV. Bei völliger Behinderung der Kationen —58 mV.

Es ist einleuchtend, daß im allgemeinen das Dialysepotential ein anderes Vorzeichen aufweisen kann als das freie Diffusionspotential desselben Salzes.

Auch bei reiner elektrischer Behinderung ist dieser Vorzeichenunterschied durchaus möglich. Bei genügend großer Salzkonzentration kann hier jedoch — im Gegensatz zur räumlichen Behinderung — ein Vorzeichenwechsel eintreten, da die elektrische Behinderung mit wachsender Salzkonzentration stets abnimmt und sich die bei freier Diffusion herrschenden Verhältnisse einstellen, sofern es die räumlichen Verhältnisse gestatten.

Erfahren die Ionen gleichzeitig eine räumliche und elektrische Behinderung, so können sich beide Behinderungsarten bei der Potentialbildung gegenseitig unterstützen oder gegenseitig schwächen:

Eine Membran aus negativ geladener Membransubstanz wird bei räumlicher Behinderung der Anionen ein größeres positives Dialyse-

potential aufweisen als bei räumlicher Behinderung der Kationen, und umgekehrt.

Auf Grund dieser Zusammenhänge kann man nicht ohne weiteres aus dem Vorzeichen des Dialysepotentials für ein beliebiges Salz sichere Rückschlüsse auf die Polarität der Membransubstanz ziehen.

Man kann z. B. nicht sagen, daß bei einem positiven Vorzeichen des Dialysepotentials die Membransubstanz stets negativ geladen sein müsse, man kann nicht einmal daraus mit Sicherheit entnehmen, daß die Membransubstanz einen polaren Charakter besitzt, denn das Dialysepotential kann seiner Größe und seinem Vorzeichen nach allein durch eine räumliche Behinderung erklärt werden, die von der Polarität der Membransubstanz unabhängig ist. Ob elektrische Behinderung vorliegt oder nicht, wird man erst dann erkennen können, wenn man Dialysepotentiale bei verschiedenen Absolutkonzentrationen desselben Salzes ermittelt. Erst die Kenntnis dieser Abhängigkeit des Dialysepotentials von der Salzkonzentration schafft im allgemeinen Fall die Voraussetzung, die Polarität der Membransubstanz festzustellen.

Wir können uns jedoch diese langwierigen Serienmessungen ersparen, wenn wir zur Messung des Dialysepotentials ein Salz verwenden, dessen Ionen keine oder eine gleichgroße räumliche Behinderung in den Membranhohlräumen erfahren. Man kann erwarten, daß für die Ionen des KCl diese Voraussetzung zutreffen wird, da beide Ionen nahezu gleichgroß sind.

Wenn dies stets zutrifft, so sind die Dialyse-Potentiale von KCl-Lösungen ausschließlich durch elektrische Behinderung bedingt, so daß wir aus ihrem Vorzeichen das Vorzeichen der Wandladung ohne weiteres ableiten können, da beide einander entgegengesetzt sind.

Allerdings dürfen die KCl-Konzentrationen nicht zu hoch gewählt werden, weil mit wachsender Konzentration die elektrische Behinderung seitens der polaren oder amphoteren Wandsubstanz verschwindet und damit auch das Dialysepotential.

Je gröber das Hohlraumsystem der Membran ist, desto höher müssen die Verdünnungen der KCl-Lösungen gewählt werden, um meßbare Dialysepotentiale zu erzeugen, die einen sicheren Schluß auf die Qualität der Membranpolarität zulassen.

Zur quantitativen Beschreibung der Membranpolarität kommt man vorläufig noch nicht mit einer Einzelmessung aus, sondern man ist hier stets auf die Ermittlung der Abhängigkeit des Dialysepotentials von der Salzkonzentration angewiesen. Aus der Kenntnis dieser Abhängigkeit läßt sich mit Hilfe der in den Fig. 2 und 3 gezeichneten Kurven die Konzentration der ortsfesten Ladungsträger (A) berechnen.

3. Die Abhängigkeit des Dialysepotentials von der Salzkonzentration und der Konzentration der ortsfesten Ladungsträger.

In den Fig. 2 und 3 haben wir zur Veranschaulichung der eben geschilderten Zusammenhänge die Abhängigkeit des Dialysepotentials

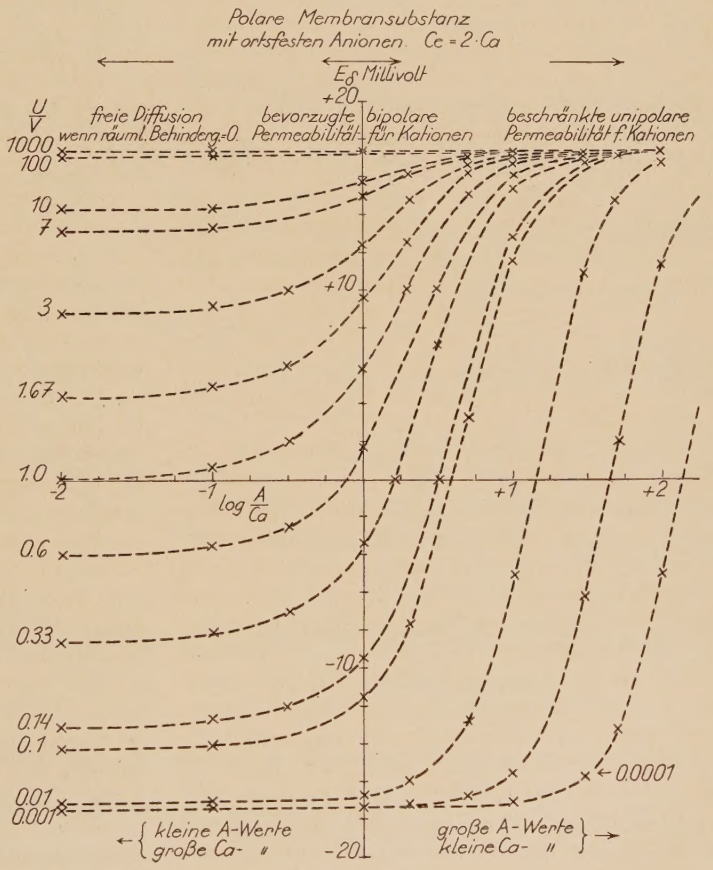
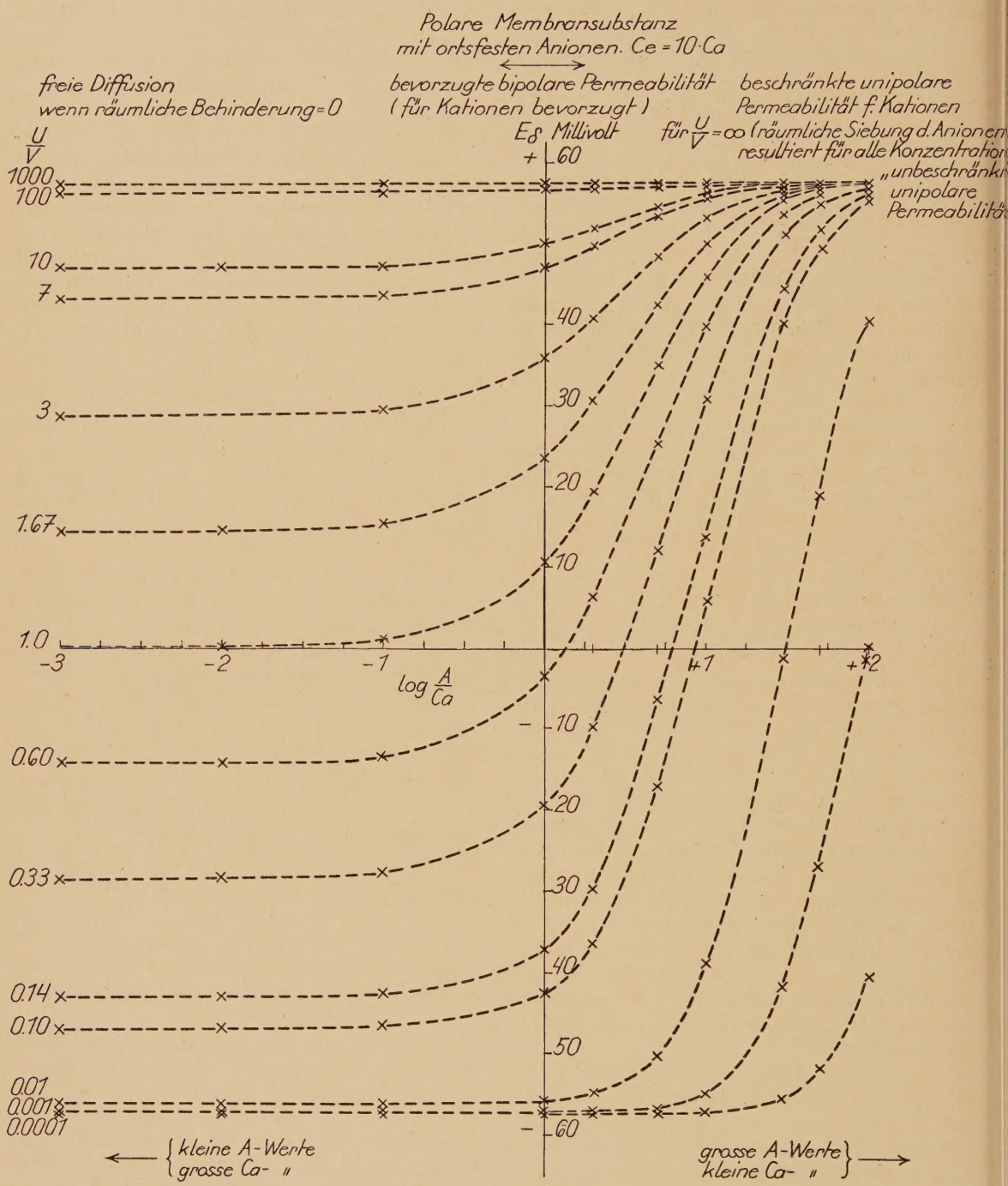


Fig. 2



A = Konzentration der ortsfesten Jonen in Gr. Äquiv. pro Liter des in den Membran-Hohlräumen vorhandenen Wassers.
Je geringer bei gegebener Membransubstanz der Wassergehalt bzw. die Porösität, desto größer wird A und desto größer wird die Selektivität.

Fig. 3

von dem Quotienten A/c_a für verschiedene u/v-Werte graphisch dargestellt.

(A = Konzentration der ortsfesten Ionen der Membransubstanz in g Äquiv. pro Liter imbibierter Flüssigkeit.
c_a = Austrittskonzentration oder Konzentration der verdünnteren Lösung der untersuchten Kette in g Äquiv. pro Liter.
u = Beweglichkeit des Kations innerhalb der untersuchten Membran.
v = Beweglichkeit des Anions innerhalb der untersuchten Membran.)

Die Kurven in der Fig. 2 beziehen sich auf eine Kette, bei der die konzentriertere Lösung stets doppelt so konzentriert ist wie die verdünntere:

$$c_e = 2\, c_a.$$

Die Kurve für die Zahlenwerte des Quotienten:

$u/v = 7{,}0,\ 3{,}0,\ 1{,}67,\ 1{,}0,\ 0{,}60,\ 0{,}33,\ 0{,}14$

haben wir der von K. H. Meyer und Sievers gezeichneten Figur entnommen und die übrigen neu berechnet, um den Kurvenverlauf bei Annäherung des Quotienten u/v an seine Grenzwerte $u/v = 1$ und $u/v = 0$ hervortreten zu lassen.

In der Fig. 3 sind dieselben Verhältnisse für eine Kette neu berechnet, bei der die konzentriertere Lösung stets 10mal konzentrierter ist als die verdünntere:

$$c_e = 10\, c_a.$$

In beiden Fällen handelt es sich um eine polare Membran mit ortsfesten negativen Ionen, die für alle u/v-Werte ≥ 1 stets eine bevorzugte Kationenpermeabilität zeigt. Bei Unterschreitung dieses Wertes tritt bei konstanter Polarität der Membransubstanz ein Wechsel in der Selektivität der Membranpermeabilität ein: Oberhalb eines bestimmten Wertes des Quotienten A/c_a ist die Membran bevorzugt kationen-permeabel und unterhalb dieses Wertes bevorzugt anionenpermeabel.

Bei großen Werten des Quotienten A/c_a (d. h. bei großer Konzentration der ortsfesten Ionen oder kleiner Salzkonzentration oder bei großen A- und kleinen c_a-Werten gleichzeitig) wird die bipolar-permeabele Membran beschränkt unipolar-permeabel: die Donnan-Verteilung bestimmt im Grenzfall ausschließlich das Dialysepotential und die Selektivität der Membranpermeabilität.

Bei kleinen Werten des Quotienten A/c_a wird die Donnan-Verteilung von untergeordneter Bedeutung, die Membran verliert ihren beschränkt unipolaren Charakter und das Dialysepotential folgt der Henderson'schen Gleichung, die schließlich bei sehr kleinen A- oder sehr großen c_a-Werten (oder beiden gleichzeitig) in die Nernstsche Gleichung übergeht. In diesem Grenzfall wird das Dialysepotential E_δ mit dem Diffusionspotential E_D identisch. (Man erkennt dies aus dem Verlauf der Kurve für den Quotienten $u/v = 1$, die für KCl-Lösungen zutreffen würde.)

Für $u/v = \infty$ (d. h. $u = a$ und $v = o$) ist das Dialysepotential für alle A/c_a-Werte konstant, d. h. die Membran ist in allen Konzentrationsbereichen des Salzes unbeschränkt unipolarkationen-permeabel. Die unbeschränkte unipolare Permeabilität für den Grenzfall $u/v = 0$ ist für eine Membran mit ortsfesten Anionen und beweglichen Kationen nicht sinnvoll.

Handelt es sich um eine Membran, deren Substanz mit ortsfesten Kationen besetzt ist, so ist in den Kurven nur das Vorzeichen der Dialysepotentiale auf der Ordinatenachse zu vertauschen und statt u/v die Bezeichnung v/u einzuführen. Die Kurvenbilder behalten dann ihre Gültigkeit. Hinsichtlich der Selektivität der Membranpermeabilität ist natürlich der entsprechende Wechsel zu beachten.

Für die Berechnung der Konzentration A aus den experimentellen Daten verweisen wir auf den zweiten Teil (Kolloid-Z. **86**, 186, 1939).

Es sei nochmals hervorgehoben, daß die unipolare Permeabilität einer polaren Membran auf 2 verschiedenen Ursachen beruhen kann:

a) auf elektrischer Behinderung wegen der Donnan-Verteilung der Ionen,

b) auf selektiver räumlicher Behinderung wegen des Größenverhältnisses zwischen Poren- und Ionenradius.

Die konzentrationsunabhängige räumliche Behinderung verlangt naturgemäß eine sehr feinkapillare Membran, die auch aus einer apolaren Substanz bestehen kann.

Die konzentrationsabhängige elektrische Behinderung hat zunächst die Anwesenheit einer elektrisch geladenen Wandsubstanz zur Voraussetzung. Ist diese Voraussetzung erfüllt, so kann eine grobkapillare Membran eine unipolare Permeabilität nur in sehr verdünnten Salzlösungen aufweisen. Mit wachsender Verfeinerung des Hohlraumsystems verschiebt sich jedoch die beginnende unipolare Permeabilität nach höheren Salzkonzentrationen. Die elektrische Behinderung kann man grundsätzlich auf zweierlei Weise steigern:

α) Man erhöht bei Konstanthaltung des Hohlraumsystems die „Flächendichte" der ortsfesten Wandladungen.

β) Man erzeugt durch Verfeinerung des Hohlraumsystems, d. h. durch feinere Aufteilung der Wandsubstanz eine größere räumliche Konzentration der ortsfesten Wandladungen bei konstant gehaltener „Flächendichte". Beide Fälle bewirken eine Vergrößerung der Konzentration A.

Im Grenzfall (Kraftraum-Systeme) resultierten Membranen vom Typ einer Glasmembran.

Diese Beziehungen sind für das Auftreten von Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen grob- oder feinkapillaren Membranen aus polarer oder apolarer Substanz von größter Bedeutung (vgl. Kolloid-Z. **86**, 313, 1939).

NB. Bei der Berechnung der Kurvenbilder haben wir die von Meyer und Sievers angegebene Formel noch vereinfacht:

Die Verfasser geben als endgültige Form an:

$$E_\delta = \frac{RT}{F\,0{,}4343}\left[z \cdot \log \frac{x_e/A + z}{x_a/A + z} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2} \log \frac{(x_a/A + 1)\,(x_e/A - 1)}{(x_a/A - 1)\,(x_e/A + 1)} \right]$$

Hierin bedeuten:

$$z = \frac{u - v}{u + v} \cdot \text{ oder } \frac{u}{v} = \frac{1 + z}{1 - z}$$

$$x_e = \sqrt{4\,c_e^2 + A^2}$$

$$x_a = \sqrt{4\,c_a^2 + A^2}$$

$$\frac{RT}{F\,0{,}4343} = 57{,}5 \text{ mV}.$$

bei $T = 290^0$ für 1×1-wertige Salze.

Die Substitution von x und z liefert nach passender Umformung:

$$E_\delta = \frac{RT}{F\,0{,}4343} \cdot \left[\frac{u - v}{u + v} \cdot \log \cdot \frac{\sqrt{4\,c_e^2/A^2 + 1} + \frac{u - v}{u + v}}{\sqrt{4\,c_a^2/A^2 + 1} + \frac{u - v}{u + v}} + \right.$$
$$\left. + \log \cdot \frac{c_e}{c_a} \left(\frac{\sqrt{4\,c_a^2/A^2 + 1} + 1}{\sqrt{4\,c_e^2/A^2 + 1} + 1} \right) \right]$$

Berücksichtigt man nun die Bedingung:

$$c_e = 2\,c_a \text{ oder } c_e = 10\,c_a$$

so läßt sich die Abhängigkeit des Dialysepotentials E_δ von den Variabelen A/c_a und $u-v/u+v$ besser überblicken als in der obigen Formel.

4. Die Meßapparatur.

Zur Messung des Dialysepotentials benutzen wir die von Manegold und Solf[4]) beschriebene Anordnung, die nur wenig abgeändert wurde.

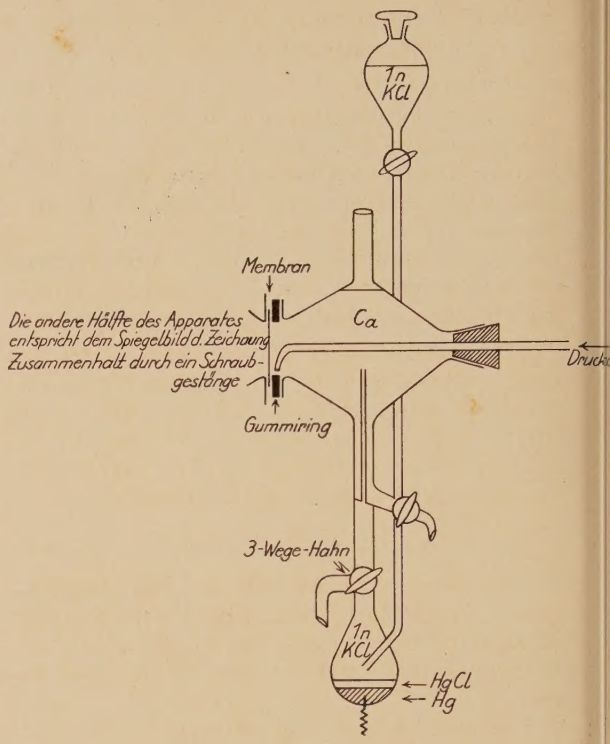


Fig. 4

In der Fig. 4 ist die eine Hälfte des Apparates so übersichtlich dargestellt, daß sich eine weitere Beschreibung erübrigt. Die andere Hälfte entspricht dem Spiegelbild der Zeichnung mit der Membran als Spiegelebene. Beide Teile werden durch ein Schraubgestänge zusammengehalten.

Die zu untersuchenden Lösungen reichen in den Elektrodenstutzen bis zu den 3-Wege-Hähnen hinab: Eine Vermischung der Lösungen in den Glaskammern mit der 1 n KCl-Lösung wird dadurch vermieden.

Die Apparatur ist bequem zu füllen und zu reinigen.

Die der Membran benachbarten Lösungsschichten werden mit Druckluft gut durchrührt.

Für die Potentialmessung verwendeten wir das von Müller und Dürichen[5]) konstruierte Röhrenvoltmeter, das von Lottermoser und Frotscher[6]) vor kurzem in den Kolloid-Beiheften eingehend beschrieben wurde.

Der Meßfehler betrug höchsten $\pm$ 1 mV.

[4]) E. Manegold und K. Solf, Über das elektroosmotische Verhalten von Kollodium-Membranen abgestufter Porösität, Kolloid-Z. **55**, 273 (1931).

[5]) F. Müller und W. Dürichen, Bedeutung und Methodik elektrostatischer EMK.-Messungen mit Hilfe von Elektronenröhren, Z. Elektrochem. **41**, 559 (1935).

[6]) A. Lottermoser und H. Frotscher, Über Leitfähigkeits- und Potentialmessungen an höheren Alkylpyridiumchloriden, Kolloid-Beih. **45**, 303 (1937).

B. Die Bestimmung der elektroosmotischen Wasserdurchlässigkeit (D_i).

1. Definitionen.

Um zu entscheiden, ob die hinsichtlich des Dialysepotentials als brauchbar erkannten Membranen (Membranen mit positiver Wandladung) auch nach längerer Einwirkung des elektrischen Stromes ihre Brauchbarkeit beibehalten, wurde die elektroosmotische Wasserdurchlässigkeit dieser Membranen nach verschieden langer Einwirkung des elektrischen Stromes gemessen.

Die Wassermenge Q ccm, die in t sec bei einer Stromstärke von i Ampere durch die wirksame Membranfläche aus dem einen Elektrodenraum in den andern bei Niveaugleichheit elektroosmotisch überführt wird, ist nach Helmholtz bestimmt durch die Beziehung:

$$Q = \frac{\varepsilon\,\zeta}{4\,\pi\,\eta\,\varkappa}\; i\; t \text{ ccm.}$$

ε = Dielektrizitätskonstante der Tränkungsflüssigkeit; η = Viskositätskoeffizient der Tränkungsflüssigkeit; $\varkappa$ = spezifische Leitfähigkeit der Tränkungsflüssigkeit; ζ = elektrokinetisches Potential.

Bezeichnet man nach Manegold und Solf den Quotienten $\frac{Q}{i\,t}$ als die „Elektroosmotische Wasserdurchlässigkeit D_i" (der Index i soll andeuten, daß die Wasserdurchlässigkeit auf Ampere-Sekunden und nicht auf Volt-Sekunden bezogen ist), so erhält man:

$$D_i = \frac{Q}{i\,t} = \frac{\varepsilon\,\zeta}{4\,\pi\,\eta\,\varkappa} \text{ ccm/Amperesekunde.}$$

Wird bei den Versuchen stets destilliertes Wasser von konstanter Temperatur und Leitfähigkeit benutzt, so muß die Größe D_i für eine gegebene Membran ebenfalls konstant sein, sofern nicht die für die Membranpolarität charakteristische Konstante, „Das elektrokinetische Potential", durch die Einwirkung des Stromes verändert wird.

Zeigt sich während der elektroosmotischen Überführung eine Ab- oder Zunahme der elektroosmotischen Wasserdurchlässigkeit, so ist es naheliegend, hier zunächst an eine Ab- oder Zunahme des elektrokinetischen Potentials zu denken. Diese Erscheinung ist vor allem dann zu erwarten, wenn die das Wandpotential bedingenden Ionen nicht konstitutiv mit der Membransubstanz verbunden sind, sondern nur durch Sorptionskräfte an der Wand festgehalten werden. In diesem Fall vermag der elektrische Strom die sorbierten Ionen zu entfernen, während er die konstitutiv gebundenen Ionen nur schwerlich losreißen kann. Infolgedessen wird sich im ersten Fall das ζ-Potential und die Wasserdurchlässigkeit mit der Versuchsdauer ändern, während im letzteren Fall beide Größen konstant bleiben müßten.

Diese Vorstellungen sind zweifellos stark vereinfacht, zumal während der Versuchsdauer natürlich beiderseits der Membran Neutralitätsstörungen auftreten, die sekundär alle Konstanten auf der rechten Seite der obigen Gleichung verändern können.

Trotz dieser Bedenken wollen wir an dieser Prüfmethode festhalten, da kaum eine andere Methode gefunden werden kann, die für unsere Versuche ebenso zweckmäßig wäre.

2. Die Meßapparatur.

Genaue Messungen der elektroosmotischen Wasserdurchlässigkeit sind nicht ganz einfach durchzuführen. Man arbeitet entweder mit reversiblen oder mit irreversibelen Elektroden und mißt die Wasserüberführung in einem kalibrierten, waagerecht liegenden Rohr. (Wandernder Wassermeniskus. Wandernde Luftblase usw.)

Diese Methoden haben folgende Nachteile:

Bei Verwendung reversibeler Elektroden müssen die Elektroden ziemlich weit voneinander entfernt angeordnet werden, weil sonst das zu den Versuchen benutzte destillierte Wasser durch die Elektrodenlösung verunreinigt werden kann. Das treibende Spannungsgefälle längs der Membrandicke wird dann sehr klein und demgemäß auch die Stromstärke und die Wasserüberführung.

Arbeitet man mit irreversibelen Pt-Elektroden, so kann man mit diesen zwar ziemlich dicht an die Membran herangehen, aber die elektrolytisch entwickelten Gasblasen verhindern oder erschweren eine genaue Messung der Wasserüberführung.

Diese Verhältnisse veranlaßten uns, eine andere Methode auszuarbeiten, die sich für unsere Zwecke recht gut bewährte. Das Prinzip ist sehr einfach:

Die Membran befindet sich zwischen ziemlich nahe herangeführten Platin-Scheiben-Elektroden, und das von dem einen in den anderen Elektrodenraum überführte Wasser wird mittels eines „Saugrüssels", dessen Saugöffnung mit dem ursprünglichen Wasserniveau abschneidet, kontinuierlich in eine Mensur abgesogen. Zur Kontrolle kann die aus dem anderen Elektrodenraum entfernte Wassermenge kontinuierlich aus einer Bürette auf ihr ursprüngliches Niveau aufgefüllt werden.

Die bei dieser Anordnung sich entwickelnden Gasblasen beeinflussen die Meßgenauigkeit kaum, wenn die Messungen nach Einstellung des stationären Zustandes durchgeführt werden.

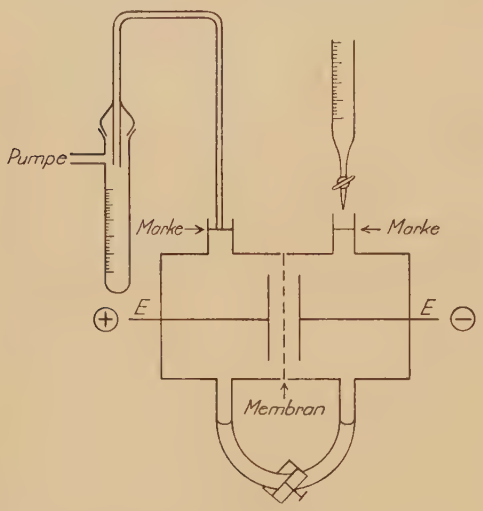


Fig. 5

Die Fig. 5 zeigt das Schema dieser Anordnung.

Der Verbindungsschlauch zwischen den beiden Elektrodenräumen dient zur Einstellung der Niveaugleichung in diesen Räumen:

Sobald diese Einstellung beendet ist, wird der zu einer Kapillare ausgezogene Saugrüssel einige Millimeter unter die Wasseroberfläche derjenigen Kammer getaucht, in die das Wasser elektroosmotisch überführt wird, und in dieser Lage festgeklemmt.

Nach Anschluß des Saugrüssels an eine Wasserstrahlpumpe wird das überstehende Wasser abgesaugt, bis die Kapillare Luft saugt. Jetzt schneidet die Saugöffnung des Rüssels mit dem Wasserniveau in beiden Elektrodenräumen in gleicher Höhe ab und der Verbindungsschlauch wird mit einer Schlauchschere abgequetscht. Die Meßanordnung befindet sich jetzt in ihrer Nullage.

Sobald der Strom eingeschaltet wird, saugt die Kapillare den überführten Wasserüberschuß in die vorgelegte Mensur ($^1/_{10}$ ccm Einteilung) ab.

Diese anfängliche Wassermenge fällt um das Volumen der im Wasser befindlichen Gasblasen zu groß aus. Verlegt man aber den Nullpunkt des Versuches etwa 30—60 Sekunden nach Versuchsbeginn, so läßt sich dieser Fehler ohne weiteres beseitigen.

In ähnlicher Weise verfährt man mit dem anderen Elektrodenraum. Hier sinkt das Wasser während des Versuches unter sein ursprüngliches Niveau und der Unterschuß wird aus einer Frischwasser-Bürette wieder ausgeglichen.

Im stationären Zustand muß die in einem bestimmten Zeitraum abgesogene Wassermenge ebenso groß sein, wie die in diesem Zeitraum nachgelieferte Menge. Bestimmt man gleichzeitig die während dieser Zeit in einem H_2-Coulombmeter entwickelte Gasmenge, so können wir ohne weiteres die Größe der elektroosmotischen Wasserdurchlässigkeit (D_i) berechnen.

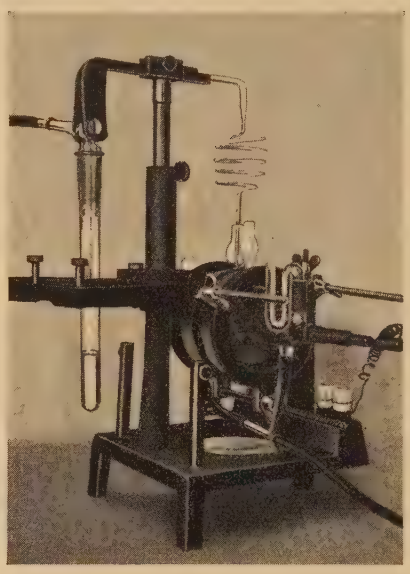


Fig. 6

Die Fig. 6 gibt ein Photobild der fertig montierten Apparatur, die sich aus den schon an anderer Stelle beschriebenen Bauelementen der „Universalapparatur für Membranuntersuchungen“ aufbauen läßt[7]).

Die 2 Elektrodenkammern werden durch ein Schraubgestänge zusammengehalten und ruhen in den Lagern des Haltegestells.

In dem Montagering ist als neues Bauelement die Haltevorrichtung für den gläsernen Saugrüssel eingesetzt. Der Saugrüssel trägt einen Stutzen zum Anschluß an eine Wasserstrahlpumpe und einen Normalschliff für die Mensur. Der Saugrüssel ist zur Erhöhung der Elastizität schraubenförmig ausgebildet.

---

[7]) E. Manegold, Technische und apparative Neuerungen bei der Darstellung, Kennzeichnung und Anwendung von Membranen, Kolloid-Z. **78**, 129 (1937).

II. Die experimentellen Ergebnisse.

A. Die Herstellung elektropositiver Membranen.

1. Anfärbung von Zelluloseester-Membranen mit Farbbasen.

Alle Versuche, fertige Zelluloseester-Membranen mit Farbbasen zu brauchbaren Anodenmembranen umzuladen, führten zu unbefriedigenden Ergebnissen, da die aufladenden positiven Ionen sehr schnell elektrolytisch entfernt werden. Die Dialysepotentiale hatten das erwünschte Vorzeichen und auch einen sehr befriedigenden Absolutwert.

Vertreter fast aller für die Anfärbung von Nitro- und Azetylzellulose in Frage kommenden Farbstoffklassen wurden untersucht (auch unter Verwendung von Flottenzusätzen wie Glaubersalz, Rhodanid, Pyridin und Celloxan):

Methylenblau, Chrysoidin, Safranin T (Thiazin-, Azo-, Azinfarbstoffe).

Malachitgrün, Kristallviolett (Triphenylmethanfarbstoffe).

Astraphloxin (Polymethinfarbstoff).

Cellazol (schwachbas. Azofarbstoff).

Die mit Methylenblau gefärbten Membranen erwiesen sich von diesen am ladungsbeständigsten.

Auf eine Wiedergabe dieser Versuche können wir vorläufig verzichten, und verweisen auf ähnliche Untersuchungen von W. Wilbrandt[8]).

2. Einbau mehrwertiger Metallhydroxyde.

a) Einbau der Metallhydroxyde in die fertige Membran. Käuflich erworbene Membran- und Ultrafeinfilter sowie von uns hergestellte Nitrozellulosemembranen wurden mit einer 1 n-Lösung eines mehrwertigen Metallchlorids durchtränkt und dann 1 Minute lang in eine 2 n-Ammoniaklösung getaucht.

Nach einer Wässerung von 10 Minuten wurden die imprägnierten Membranen unter destilliertem Wasser 1 Stunde lang auf 70° erhitzt. Diese Wärmebehandlung bedingt zwar, wie wir bei der Untersuchung von Farblack-Zelluloseester-Membranen feststellen konnten, eine Steigerung der Ladungs- und Säurebeständigkeit der Membranen, aber auch diese entsprach, wie die elektroosmotischen Messungen zeigen werden, nicht unseren Anforderungen. Die Dialysepotentiale zeigten, daß die Membranen positiv aufgeladen waren. Die Potentialhöhe war befriedigend.

b) Einbau der mehrwertigen Metallhydroxyde während der Membranbildung. α) Wir lösten 2 g $MeCl_3$ 6 H_2O in 50 g Kollodium (Schering-Kahlbaum 4 proz.) und versetzen die Lösung allmählich mit 5 g Kollodium, das mit NH_3 gesättigt war. Die flockig ausfallenden Niederschläge konnten durch Zusatz überschüssigen Metallchlorids und kräftiges Schütteln peptisiert werden. Die hieraus hergestellten Membranen waren wenig reißfest (Verseifung der Nitrozellulose) und lösten sich nicht von der als Gießunterlage verwendeten Glasscheibe ab.

Verwendet man statt der mit NH_3 gesättigten Kollodiumlösung eine gesättigte alkoholische NH_3-Lösung, so ließen sich diese Nachteile vermeiden.

Mit den Chloriden des Al, Fe und Cr ergaben sich so brauchbare Gießlösungen, während sich die Chloride des Zr und Th weniger gut dazu eigneten. Beim Gießen auf die Glasscheibe waren die Schichten zunächst milchig trübe, um mit fortschreitender Verdampfung des Äthers klar durchsichtig zu werden. Das im Äther-Alkohol unlösliche Ammonchlorid löste sich nach der Verdampfung des Äthers im zurückbleibenden Alkohol.

Mit wachsender Austrockung des Aufgusses kristallisierten die Salze aus und lieferten unbrauchbare Membranen, die im Wasser beträchtliche Mengen des gebildeten Hydroxyds abgaben.

Bei zu großer Zugabe alkoholischer NH_3-Lösungen gelatinierten die Gießlösungen augenblicklich, ließen sich aber durch Zusatz von Metallchlorid peptisieren.

β) Wir suchten nun nach einem Verfahren, das die Metallchloride in Hydroxyde überführte, ohne daß dabei schwerlösliche feste, flüssige oder gasförmige Nebenprodukte entstehen.

Diesen Ansprüchen entspricht die von Wurtz[9]) untersuchte Reaktion zwischen Äthylenoxyd und Schwermetallsalzen:

$$3\ CH_2{-}CH_2 + 3\ H_2O + AlCl_3 = Al(OH)_3 + 3\ CH_2OH{-}CH_2Cl.$$

(O)

Die Affinität des Äthylenoxyds zu den Halogenwasserstoffsäuren ist so groß, daß es schon in der Kälte hydrolysierbare Metallsalze unter Abscheidung unlöslicher Metallhydroxyde oder basischer Salze zu zerlegen vermag. Das dabei entstehende Äthylenchlorhydrin ist in Alkohol

[8]) W. Wilbrandt, The significance of the structure of a membrane for its permeability, J. gen. Physiol. **18**, 933 (1935).

[9]) Wurtz, Neue Untersuchungen über das Äthylenoxyd, Liebigs Ann. **116**, 249 (1860).

bzw. Äther gut löslich und mit Wasser unbeschränkt mischbar.

Nach verschiedenen Vorversuchen wählten wir folgendes Herstellungsverfahren:

In 50 g 4 proz. Kollodiumlösung (Schering-Kahlbaum) wurden von den 3wertigen Metallchloridhydraten 0,2 g und von den 4wertigen Metallchloridhydraten 0,4 g gelöst. Nach Zusatz von 0,5 ccm Äthylenoxyd (ca. zweifacher Überschuß) blieben die Lösungen $^1/_2 \rightarrow 1$ Stunde sich selbst überlassen, bevor sie zwecks Membranherstellung auf Spiegelglasplatten ausgegossen wurden. Hierzu genügten 10 ccm der Gießlösung. Die Verdunstung der Lösungsmittel vollzog sich während der Nacht in einem besonderen Raum. Die an der Glasplatte haftenden Membranen wurden in destilliertem Wasser gewässert und von der Platte abgelöst.

Ein geringer Teil des Metallhydroxyds wurde dabei an das Wasser abgegeben.

B. Die Dialysepotentiale der Metallhydroxyd-Kollodium-Membranen (Äthylenoxyd).

1. Die Potentialwerte nach einer Versuchsdauer von 20 bzw. 170 Minuten.

(Das Vorzeichen bezieht sich — wie stets — auf die Ladung der verdünnteren Lösung, vgl. die Kurven der Fig. 7—12.)

Kette: 0,01 n KCl/0,1 n KCl.

Tabelle I.

Membran	E_δ nach 20 Min.	E_δ nach 170 Min.
Kollodium	+ 31 mV	+ 29,5mV
Kollodium + $Fe(OH)_3$	— 49	— 38
Kollodium + $Al(OH)_3$	— 51	— 49
Kollodium + $Cr(OH)_3$	— 52	— 52
Kollodium + $Zr(OH)_4$	— 21,5	— 37
Kollodium + $Th(OH)_4$	— 50,5	— 49

Die nicht mit Metallhydroxyd durchsetzte Kollodiummembran zeigt eine bevorzugte Permeabilität für Kationen, die durch Einbau der Metallhydroxyde in eine bevorzugte Permeabilität für Anionen übergeht. Auch hinsichtlich der Höhe des Potentialwertes kann man mit den Al-, Cr- und Th-Hydroxyd-Kollodium-Membranen zufrieden sein.

2. Die Änderungen des Dialysepotentials in ruhender und bewegter Lösung.

Die Dialysepotentiale der obigen Kette zeigten keine Änderung, wenn man die Luftrührung der KCl-Lösungen unterbrach.

Untersuchte man aber die Ketten:

Wasser/0,01 n KCl oder

Wasser/0,1 n KCl,

so ergab sich ein überraschender Rühreffekt. Nach Abstellung der Luftrührung zeigten anionenpermeabele Membranen eine plötzliche Vergrößerung und kationenpermeabele Membranen eine plötzliche Verminderung ihres Dialysepotentials um einige Millivolt.

Das Dialysepotential wird also in beiden Fällen um einige Millivolt negativer, wenn die Rührung unterbrochen wird.

Ferner ergab sich, daß diese Potentialänderung nur von dem Bewegungszustand des Wassers abhängig ist:

Unterbricht man die Rührung auf der KCl-Seite und hält man sie auf der Wasserseite aufrecht, so tritt keine Potentialänderung ein. Sie erfolgt aber sofort, wenn man umgekehrt verfährt.

Die Kurven der Fig. 7—12 lassen diese Negativierung des Dialysepotentials deutlich erkennen.

Wahrscheinlich ist die Negativierung durch das Diffusionspotential des KCl bedingt, das sich dem Dialysepotential überlagert. Es entsteht dann ein Diffusionsdialysepotential ($E_{D\delta}$), wie es von Frl. Unmack beschrieben wurde (vgl. Kolloid-Z. **86**, 186, 1939).

Zwischen einer 0,01 KCl und 0,1 n KCl-Lösung ist der Wert des Diffusionspotentials sehr klein: $E_D = -0{,}3$ mV.

In der Kette 0,01 n KCl/0,1 n KCl ist deshalb kein Rühreffekt festzustellen. Erfolgt aber die Diffusion des KCl gegen reines Wasser, so muß das Diffusionspotential merkbare Werte annehmen und demgemäß auch ein Rühreffekt zu erwarten sein.

Allerdings ist der Zahlenwert der Änderung des Dialysepotentials unerwartet groß.

Tabelle II.

Membran	Negativierung: Wasser/0,1 n KCl	Negativierung: Wasser/0,01 n KCl
Kationenpermeabele Kollodium-Membran	9,0 mV	6,0 mV
Anionenpermeabele $Fe(OH)_3$-Kollodium-Membran	8,0	7,0
Anionenpermeabele $Al(OH)_3$-Kollodium-Membran	7,0	4,6
Anionenpermeabele $Cr(OH)_3$-Kollodium-Membran	9,5	3,5
Anionenpermeabele $Th(OH)_4$-Kollodium-Membran	8,0	7,0
Anionenpermeabele $Zr(OH)_4$-Kollodium-Membran	17,0	11,5

C. Die elektroosmotische Wasserführung. (Metallhydroxyd-Membranfilter.)

Wir bringen hier nur die Zahlenwerte für die elektroosmotische Wasserdurchlässigkeit der

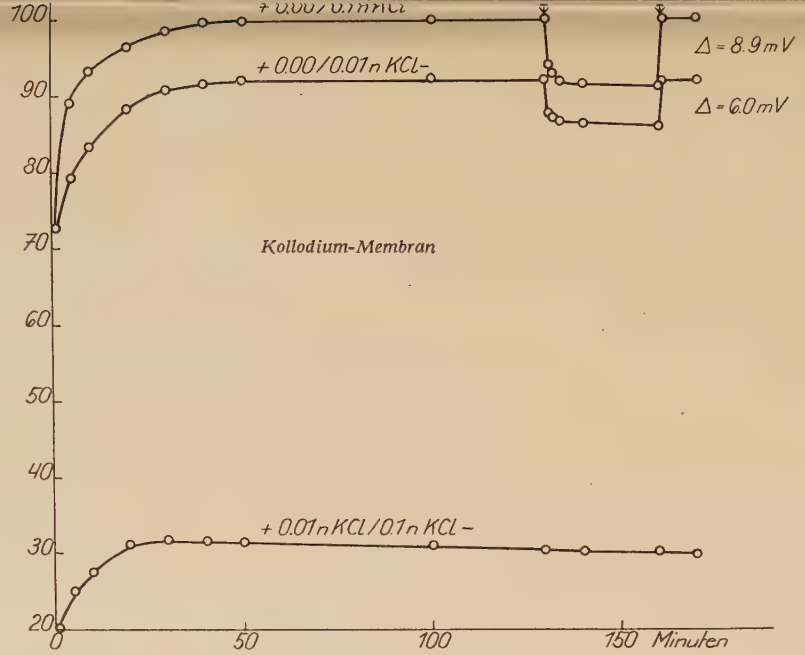


Fig. 7

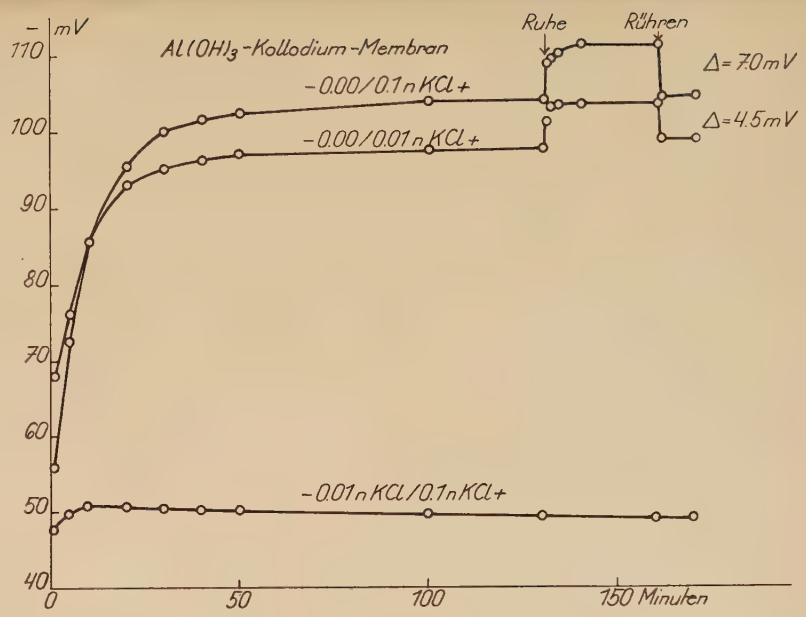


Fig. 9

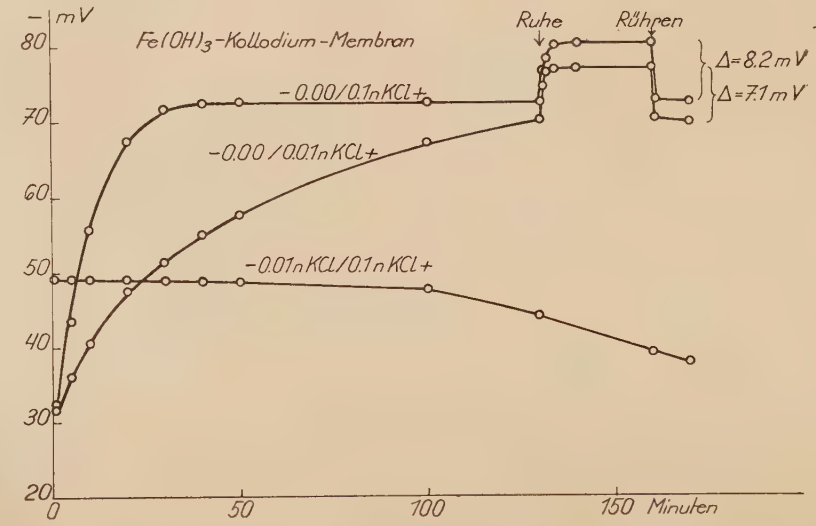


Fig. 8

Fig. 10

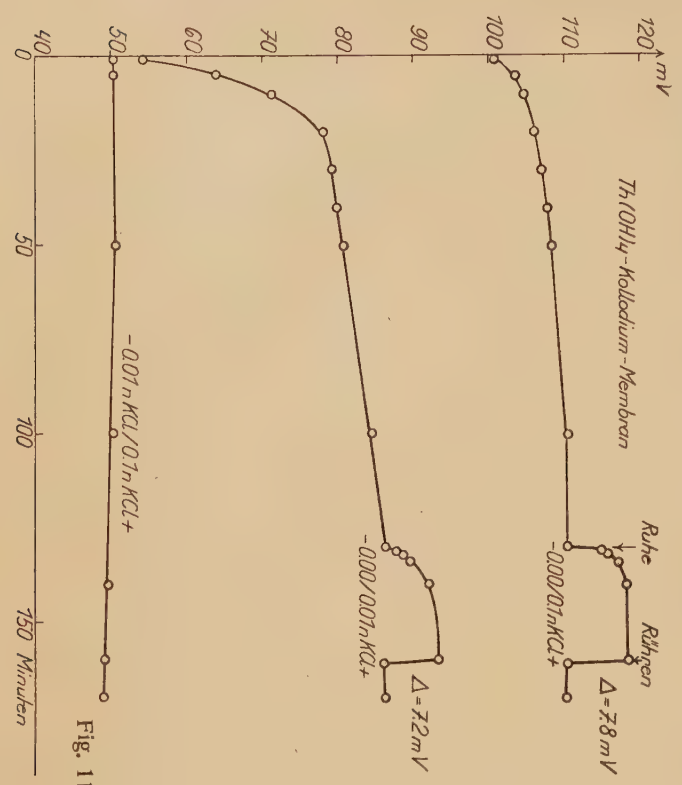


Fig. 11

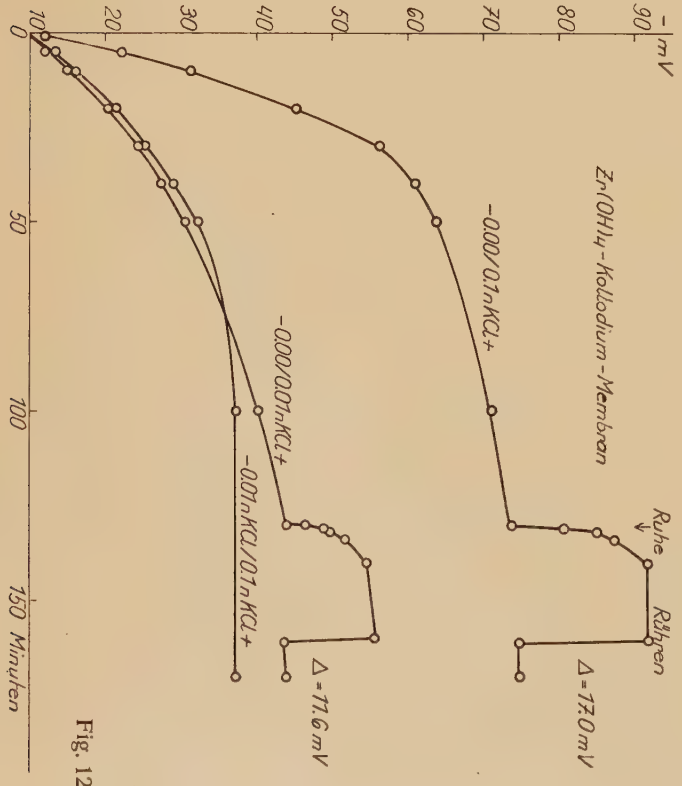


Fig. 12

mit Metallhydroxyden imprägnierten Membranfilter, da sich die Metallhydroxyd-Kollodium-Membranen ganz ähnlich verhalten. (220 Volt. 20°. 8—14 Milliampere.)

Tabelle III.

Membranfilter Fabrik-Zeichen	Imprägniert mit	Versuchsdauer Min.	Elektroosmotische Durchlässigkeit (zur Anode gerichtet) D_i ccm/Coul.
Grob	$Al(OH)_3$	5	1,52
		5	1,36
		5	1,25
		5	1,20
Mittel	$Al(OH)_3$	10	0,88
		10	0,69
		10	0,55
		10	0,39
Fein	$Al(OH)_3$	15	0,12
		15	0,08
		15	0,05
		15	0,02
Grob	$Cr(OH)_3$	5	1,38
		5	1,17
		5	1,05
		5	1,00
Mittel	$Cr(OH)_3$	10	0,42
		10	0,38
		10	0,28
		10	0,25
Fein	$Cr(OH)_3$	15	0,09
		15	0,07
		15	0,03
		15	0,01
Grob	$Zr(OH)_4$	5	3,31
		5	3,24
		5	2,74
		5	2,55
Mittel	$Zr(OH)_4$	10	0,79
		10	0,77
		10	0,75
		10	0,71
Fein	$Zr(OH)_4$	15	0,10
		15	0,05
		15	0,03
		15	0,03
Grob	$Th(OH)_4$	5	9,01
		5	8,45
		5	8,10
		5	7,71
Mittel	$Th(OH)_4$	10	1,82
		10	1,71
		10	1,45
		10	1,12
Fein	$Th(OH)_4$	15	0,86
		15	0,75
		15	0,68
		15	0,53

Die Versuche zeigen, daß in allen Fällen die elektroosmotische Durchlässigkeit mit der Versuchsdauer stark abnimmt. Eine Umladung wurde jedoch nicht beobachtet.

D. Die Neutralitätsstörungen.

Um festzustellen, wie sich die imprägnierten Membranen bei der Elektrodialyse verhalten, wurden sie in die schon erwähnte Universalapparatur eingespannt und durch Spülscheiben von den Elektrodenräumen getrennt. In der von den Membranen abgeschlossenen Mittelkammer befand sich die zu untersuchende 0,01 n KCl-Lösung. Die Spülung erfolgt mit destilliertem Wasser. Die Stromstärke wurde auf 20 oder 30 m-Ampere konstant gehalten.

In die Mittelkammer tauchte eine Wasserstoffelektrode nach Wilson, um die Änderung

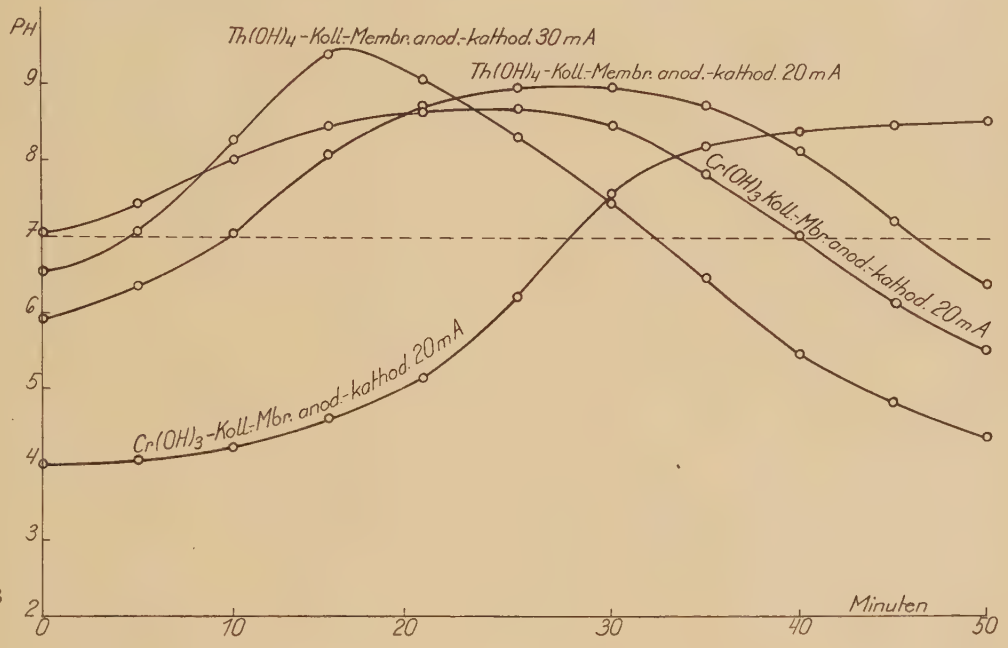


Fig. 13

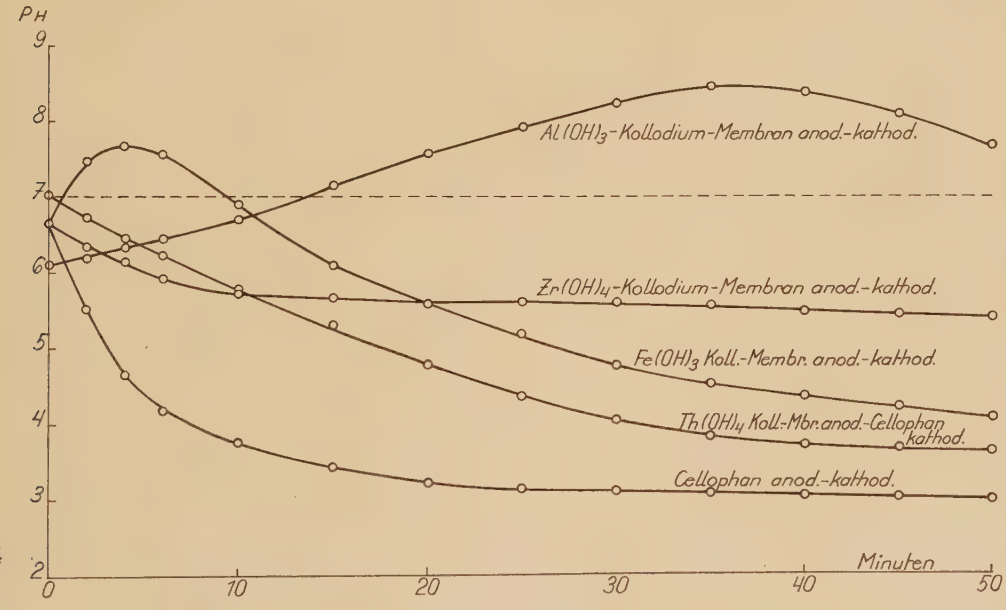


Fig. 14

des p_H-Wertes während der Elektrodialyse zu verfolgen.

Die Ergebnisse zeigen die Fig. 13 und 14.

Verwendet man als Anoden- und Kathodenmembran dieselbe Metallhydroxyd-Kollodium-Membran, so sollte gemäß der Theorie (vgl. Kolloid-Z. **86**, 313, 1939, Fig. 4c) der Mittelraum eine alkalische Reaktion annehmen.

In der Tat rufen alle untersuchten Membrankombinationen — mit Ausnahme der mit $Zr(OH)_4$ imprägnierten Membranen — diese alkalische Reaktion hervor. Die Reaktion bleibt jedoch nicht alkalisch, sondern der p_H-Wert durchläuft mit wachsender Versuchsdauer ein Maximum und zeigt schließlich saure Reaktion an.

Nach der Elektrodialyse zeigten die Anodenmembranen in der Regel noch die gleiche Polarität wie vor der Elektrodialyse (Dialysepotential), während die Kathodenmembranen stets einen Ladungswechsel aufwiesen.

Die Verwendung von Cellophan (negative Wandladung) als Anoden- und Kathodenmembran ruft gemäß der Theorie (Fig. 4b) eine sauere Reaktion des Mittelraumes hervor, die einem konstanten p_H-Wert zustrebt.

Die zur Vermeidung von Neutralitätsstörungen zweckmäßigste Kombination positiv geladene Anodenmembran [$Th(OH)_4$-Kollodium] und negativ geladene Kathodenmembran (Cellophan) entspricht nicht der Theorie. Die KCl-Lösung bleibt nicht neutral, sondern nimmt langsam schwachsaure Reaktion an.

NB. In den Figuren der zitierten Arbeit sind einige Druckfehler zu berichtigen:

Fig. 4b. Kathodenkammer: statt $4\,H_2O$ muß $5\,H_2O$ stehen.
Fig. 4c. Anodenkammer: statt $4\,H_2O$ muß $5\,H_2O$ stehen.
Fig. 4e. Anoden- und Kathodenkammer: statt $4H_2O$ muß $5\,H_2O$ stehen.
Fig. 5b. Mittelkammer: statt $4\,H_2O$ muß $5\,H_2O$ stehen.
Fig. 5c. Mittelkammer: statt $4\,H_2O$ muß $5\,H_2O$ stehen.
Fig. 5d. Anodenkammer: fehlt $1\,H_2O$.
Kathodenmembran: Vorzeichen umgekehrt wie bei der Anodenmembran.

E. Schlußfolgerung.

Die hier beschriebenen Versuche zeigen, daß man durch Sorption von geeigneten Kationen oder durch Imprägnierung mit mehrwertigen Metallhydroxyden die sehr zahlreich vorhandenen negativen Membranen so umladen kann, daß sie in der Kette „0,1 n KCl-Membran —0,01 n KCl“ — also in relativ konzentrierten KCl-Lösungen — eine Dialysepotential von fast —50 mV liefern und sich hierbei wie nahezu 100proz. anionenpermeabele Membranen verhalten. Diese von uns zunächst erstrebte Eigenschaft läßt sich ohne große Schwierigkeit verwirklichen. Prüft man aber die Ladungskonstanz dieser ungeladenen Membranen mittels der elektroosmotischen Wasserdurchlässigkeit und durch die Reaktionsänderungen während der Elektrodialyse einer 0,01 n KCl-Lösung, so ist diese so unbefriedigend, daß es sich nicht lohnt, derartige Versuche weiter auszubauen, da offensichtlich der Polaritätsgrad der Membran während des Stromdurchganges weitgehend irreversibel verändert wird.

Berücksichtigt man die in der Einleitung beschriebenen Betrachtungen über die Herstellungsmöglichkeiten positiver Diaphragmen auf anorganischer Grundlage, so erscheint es uns wenig aussichtsreich, auf den hier beschriebenen Wegen positive Membranen zu erzeugen, deren Ladungskonstanz für praktische Elektro-Reinigungsverfahren ausreicht.

Man muß versuchen, diese Diaphragmen auf organischer Grundlage herzustellen, indem man z. B. membranbildende natürliche oder künstliche Stickstoffverbindungen in quaternäre Poly-Ammonium-Verbindungen überführt.

Wir haben einige orientierende Versuche nach J. Briggs[10]) und Karrer[11]) durchgeführt, um aus amidierter Zellulose positive Membranen zu erhalten. Sie verliefen ganz unbefriedigend: entweder besaßen die Membranen keine ausreichende Festigkeit oder es fehlte ein Lösungsmittel, das sich für die Membranherstellung eignete.

Aussichtsreich erscheint ein von K. H. Meyer[12]) eingeschlagener Weg, bei dem das Kondensationsprodukt von Phthalsäureanhydrid mit Triäthanolamin und Glyzerin durch Behandlung mit CH_3J in die quaternäre Ammoniumbase überführt wird.

Meyer stellt zunächst Azetylzellulosemembranen her, die 15 Proz. des Kondensationsproduktes enthalten. Diese imprägnierten Mem-

[10]) J. Briggs, Über Ester der Zellulose mit Benzoesäure und ihren Derivaten, Z. angew. Chem. **26**, 255 (1913).

[11]) P. Karrer und W. Wehrli, Amidierung der Baumwolle, Helv. chim. acta **9**, 591 (1926).

[12]) K. H. Meyer und I. F. Sievers, Essais avec membranes sélectives artificielles, Helv. chim. acta **19**, 665 (1936).

branen verhalten sich amphoter. Durch Behandlung mit Methyljodid gelingt es ihm, anionenpermeabele Membranen zu erzeugen. Ob sie jedoch eine große Ladungskonstanz bei Elektro-Reinigungsverfahren besitzen, ist noch nicht geprüft worden.

Es wäre wünschenswert, wenn man auf die Einlagerung des Kondensationsproduktes in die Azetylzellulose verzichten und homogene Membranen aus dem Kondensationsprodukt gewinnen könnte.

Vielleicht gelingt es, die gewünschte homogene Membran aus den von W. H. Carothers hergestellten polymeren Amiden aufzubauen.

Von größtem Interesse sind hier auch die Versuche von Adams und Holmes[13]) und Grießbach[14]), Kunstharze mit dissoziationsfähigen ortsfesten Gruppen (Kationen- und Anionenaustauscher bzw. polyvalente Festsäuren und Festbasen) für technische Austauschvorgänge (Reinigungen, Anreicherungen, Trennungen) herzustellen.

Erst wenn die Herstellung positiver Membranen von größtmöglicher Ladungskonstanz gelungen ist, werden wir noch einmal auf die hier behandelten Fragen zurückkommen.

Zusammenfassung.

1. Es werden positiv geladene Membranen hergestellt, deren Dialysepotential in der Kette

0,1 n KCl-Membran —0,01 n KCl

fast —50 mV beträgt, so daß man sie als nahezu 100proz.-anionenpermeabele Membranen ansprechen kann.

Es zeigt sich jedoch auf Grund elektroosmotischer und elektrodialytischer Messungen, daß die Ladungskonstanz dieser durch Sorption und Imprägnierung umgeladenen Zelluloseestermembranen nicht groß genug ist, um die Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen erfolgreich bearbeiten zu können.

2. Die Abhängigkeit des Dialysepotentials von der Konzentration des Elektrolyten und der ortsfesten Ladungsträger der Membransubstanz wird nach der von Meyer und Sievers entwickelten Gleichung für folgende Werte des Beweglichkeitsquotienten neu berechnet:

Konzentrationsverhältnis: $c_e = 2\,c_a$

$u/v = 1000,\ 100,\ 10,\ 0{,}1,\ 0{,}01,\ 0{,}001.$

Konzentrationsverhältnis: $c_e = 10\,c_a$

$u/v = 1000,\ 100,\ 10,\ 7,\ 3,\ 1{,}67,\ 1{,}0,\ 0{,}60,\ 0{,}33,\ 0{,}14,\ 0{,}10,\ 0{,}01,\ 0{,}001,\ 0{,}0001.$

Die Resultate werden in der von Meyer und Sievers angegebenen Weise graphisch dargestellt und ausführlich diskutiert.

3. Für die Messung der elektroosmotischen Wasserdurchlässigkeit der Membranen wird ein neues Verfahren beschrieben.

Ersetzt man die verdünntere Lösung der obigen Kette durch destilliertes Wasser oder auch durch eine hochverdünnte KCl-Lösung, so ist das gemessene Potential dieser Anordnung davon abhängig, ob die verdünntere Lösung durchrührt wird oder nicht: unterbricht man die Rührung, so wird das gemessene Potential stets um einige Millivolt negativer. Es wird angenommen, daß es sich hier um ein Diffusionspotential handelt, das sich dem Dialysepotential überlagert.

Bei Verwendung der gebräuchlichen KCl-Konzentrationen tritt dieser Effekt nicht auf. Er ist aber sehr zu beachten, wenn man aus der Abhängigkeit des Dialysepotentials von der Salzkonzentration die Konzentration der ortsfesten Ladungsträger der Membransubstanz berechnen will.

Der „Jahrhundert-Stiftung“ und der „Gesellschaft von Förderern und Freunden der Technischen Hochschule Dresden“ sind wir für finanzielle Unterstützungen zu großem Dank verpflichtet.

[13]) Adams und Holmes, J. Soc. chem. Ind. **54**, 1 (1935); Eng. **1938**, 82.

[14]) Griessbach, Z. angew. Chem. **52**, 215 (1939).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Der Übergang von γ-Aluminiumoxyd in α-Aluminiumoxyd und seine Beeinflussung durch die Anwesenheit von Fremdgasen.

(Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 116. Mitteilung).[1])

Von Gustav F. Hüttig und Georg Markus (Prag).

Röntgenaufnahmen von Otto Hnevkovsky. (Eingegangen am 26. Juli 1939)

1. Fragestellung.

Der Übergang des γ-Al_2O_3 in das α-Al_2O_3 ist in den letzten Jahren von verschiedenen Gesichtspunkten aus untersucht worden[2]). Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen befassen sich in der Hauptsache mit den Lösbarkeiten und Aufschließbarkeiten von Präparaten dieser Übergangsreihe. Schon die Kinetik der Auflösung stabiler wohlkristallisierter Körper kann bei ihrer Deutung und gesetzmäßigen Verallgemeinerung auf Schwierigkeiten stoßen. Eine auch nur halbwegs gesicherte theoretische Grundlage fehlt aber dann, wenn es sich um die Lösbarkeiten der aktiven Zwischenprodukte bei Umwandlungen fester Systeme handelt — obgleich gerade der Verlauf der Lösbarkeiten ein reiches, mit anderen Mitteln kaum feststellbares Geschehen anzeigen kann[3]). Es bestand nun die Hoffnung, daß eine Ergänzung der von anderen Forschern über den Vorgang γ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$ veröffentlichten Ergebnisse durch systematische Untersuchungen der Lösbarkeiten die zu einer Theorie der Lösbarkeiten erforderlichen Relationen bringt; hierbei war es notwendig, die die Lösbarkeit bestimmenden Größen planmäßig zu variieren; es wurde also von einem in definierter Weise dargestellten Aluminiumoxydhydrat ausgegangen und die Temperatur (t_1) bzw. die Dauer (τ_1) der Erhitzung dieses Präparates variiert; so entstanden die in Abschnitt 2 beschriebenen Reihen von Präparaten. Bei der Bestimmung der Lösbarkeiten wurde die dem Versuch zugeführte Menge des Präparates (a) bzw. des Lösungsmittels (b), sowie dessen Konzentration (c) wie auch die Temperatur (t_2) und die Dauer (τ_2) des Lösungsversuches variiert; die nähere Beschreibung der Ausführung bringt der Abschnitt 5. Als Lösungsmittel wurde Salzsäure und geschmolzenes Kaliumpyrosulfat („Bisulfat-Aufschluß") gewählt.

Erfahrungsgemäß kann der Ablauf von Vorgängen, welche sich innerhalb oder zwischen festen Phasen abspielen, von dem Medium (Fremdgas), das die festen Phasen umgibt, in entscheidender Weise beeinflußt werden[4]). Es liegt hier eine analoge katalytische Wirkung vor, wie sie bei dem viel häufiger untersuchten Typus der Katalyse eines gasförmigen Substrats durch einen festen Katalysator beobachtet wird, nur sind hier die Rollen gerade vertauscht: Die unverändert fortbestehende Gasphase (Fremdgas) lenkt den Weg und die Geschwindigkeit der in der festen Phase stattfindenden Vorgänge. Dem Einfluß solcher Fremdgase auf den durch die Lösbarkeiten charakterisierten Verlauf γ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$ sind die Abschnitte 17 und 18 gewidmet.

2. Die Herstellung der an der ruhenden Luft erhitzten Präparaten-Reihen.

Die Präparatenreihen I und II wurden nur bei den Vorversuchen verwendet, so daß sich deren Beschreibung erübrigt[5]).

Präparatenreihe III: Das Aluminiumoxydhydrat wurde nach der Vorschrift von Willstätter und Kraut[6]) gemäß der Abänderung von Biltz, Lemke und Meisel, loc. cit. (Tonerdehydrat A, S. 375) hergestellt. Der Niederschlag wurde während 20 Stunden bei 106° vorgetrocknet, dann grob zerpulvert, dann während 10 Stunden auf 500° gehalten, nach dem Abkühlen fein gerieben und hierauf in der Dauer von 4 Stunden auf 750° erhitzt. Nach dem Auskühlen (= Präparat IIIA) wurde die Präparatreihe

[1]) 115. Mitteilung: G. F. Hüttig, G. Markus und E. Franz, Przemysl. Chem. **1938**, Nr. 11—12, 375. — 113. Mitteilung: G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. **44**, 571 (1938).

[2]) Vgl. W. Biltz, A. Lemke und K. Meisel, Z. anorg. allg. Chem. **186**, 373 (1930); R. Fricke, F. Niermann und Ch. Feichtner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2318 (1937); P. P. Budnikoff und K. E. Krause, Kolloid-Z. **55**, 330 (1931) und die in diesen Arbeiten angeführte Literatur.

[3]) Vgl. z. B.: W. Jander und K. Bunde, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 345 (1937), Fig. 6 und 7; W. Jander und K. F. Weitendorf, Z. Elektrochem. **41**, 435 (1935), Fig. 3; G. F. Hüttig und E. Zeidler (99. Mitteilung), Kolloid-Z. **75**, 170 (1936), Fig. 4; G. F. Hüttig und H. Schmeiser (68. Mitteilung), Kolloid-Z. **65**, 77 (1933) u. a.

[4]) Vgl. die diesbezügliche Zusammenstellung in dem demnächst erscheinenden Handbuch der Katalyse (Schriftleitung G.-M. Schwab), Bd. VI, Beitrag von G. F. Hüttig über Zwischenzustände bei Reaktionen in festem Zustand und ihre Bedeutung für die Katalyse insbesonders die Kapitel 70 bis 75.

[5]) G. F. Hüttig und E. v. Wittgenstein, Z. anorg. allg. Chem. **171**, 323 (1928).

[6]) R. Willstätter und H. Kraut, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 150 (1923).

hergestellt, indem verschiedene Anteile des Präparates IIIA während 1 Stunde ($= \tau_1$) auf verschieden hohe, aber immer konstante Temperaturen ($= t_1$) gehalten wurden.

Die Präparatenreihen IV und V unterscheiden sich von der vorangehenden Reihe III nur dadurch, daß die Dauer der Erhitzung bei der Reihe IV $= \tau_1 = 6$ Stunden, bei der Reihe V $= {}^1/_2$ Std. betrug.

Die Präparatenreihe VI ist in der gleichen Weise wie die Präparatenreihe III hergestellt worden, nur daß hier die Vorerhitzung des Ausgangspräparates bei 500° nicht 10, sondern 24 Stunden dauerte.

Präparatenreihe VII: Diese Reihe ist identisch mit der Reihe VI, nur daß das während 24 Stunden auf 500° vorerhitzte Präparat nicht weitere 4 Stunden auf 750° vorerhitzt wurde, sondern daß verschiedene Anteile hiervon auf verschieden hohe Temperaturen t_1 in der Dauer von $\tau_1 = 1$ Stunde erhitzt wurden.

Bei den einzelnen Gliedern aller Präparatreihen erfolgte die Erhitzung auf die konstante Temperatur t_1 so, daß das in einem Rosenthaler Porzellantiegel befindliche Ausgangspräparat (z. B. IIIA) in den auf die Temperatur t_1 bereits vorerhitzten elektrischen Ofen eingesenkt wurde; nach etwa 10 Minuten stellte sich die Temperatur des Ofens wieder auf den konstanten Temperaturwert ein, von welchem Zeitpunkt an unsere Angaben über die Erhitzungsdauer $= \tau_1$ gezählt wurde. Bei dem nachfolgenden Abkühlen wurde sorgfältig ein Zutritt von dem in der Luft enthaltenen Wasserdampf und Kohlendioxyd hintangehalten. Bewährt hat sich die Anordnung, derzufolge das Präparat nach dem raschen Abkühlen bis 200° in ein gut getrocknetes Wägeglas gebracht wurde; das Wägeglas war seitlich mit einem Hahn und einem Gummischlauch versehen, durch welches ein portionsweises Abfüllen möglich war.

3. Der röntgenspektroskopisch verfolgte Verlauf der Umwandlung des γ-Al_2O_3 in α-Al_2O_3 an der ruhenden Luft.

Biltz, Lemke und Meisel (loc. cit., S. 379) finden auf röntgenspektroskopischem Wege, daß sich bei ihren Präparaten-Reihen der Übergang von γ-Al_2O_3 in α-Al_2O_3 zwischen 900° und 1000° vollzieht. Fricke, Niermann und Feichtner loc. cit. (S. 2321f.) folgern aus den Röntgengenogrammen, welche sie an verschieden hoch vorerhitzten γ-Aluminiumoxyden erhalten haben, daß die bei diesen Präparaten beobachteten thermochemischen Unterschiede (vgl. Abschnitt 14) im wesentlichen auf Unterschiede in der Oberflächengröße zurückzuführen sind. Wenn wir trotz dieser weitgehenden röntgenspektroskopischen Aufklärungen auch an unseren Präparaten-Reihen neue Röntgenuntersuchungen vorgenommen haben, so geschah dies mit Rücksicht darauf, daß eine Übertragung der bisher in der Literatur enthaltenen Aufnahmen auf unsere Präparaten-Reihen nicht mit jener Schärfe möglich war, welche wir für die späteren Feststellungen (vgl. Abschnitt 17 und 18) über die Einflüsse von Fremdgasen benötigten.

Von unserer Präparaten-Reihe III, deren Hauptmerkmal die Vorerhitzungsdauer $= \tau_1 =$ 1 Stunde ist, wurden von den bei $t_1 = 800$, 850, 950, 1000 und 1100° vorerhitzten Präparaten Röntgenaufnahmen gemacht. Die beiden ersten Präparate ($t_1 = 800$ und 850°) zeigen nur das Bild des γ-Al_2O_3; das bei $t_1 = 950°$ vorerhitzte Präparat zeigt neben den Linien des γ-Al_2O_3 andeutungsweise die Linien des α-Al_2O_3, bei dem durch $t_1 = 1000°$ gekennzeichneten Präparat sind die Linien der beiden Modifikationen ungefähr gleich stark, das auf $t_1 = 1100°$ vorerhitzte Präparat zeigt nur die Linien des α-Al_2O_3 mit schwachen Andeutungen derjenigen des γ-Al_2O_3.

Das Präparat I A (4 Stunden bei 750° vorerhitzt) gibt nur die Linien des γ-Al_2O_3. Eine Erhitzung in der Dauer von 6 Stunden auf 1000° und ebenso eine Erhitzung in der Dauer von 5′ auf 1100° führen zu Präparaten, welche ausschließlich die Linien des α-Al_2O_3 mit nur ganz schwachen Andeutungen derjenigen des γ-Al_2O_3 zeigen.

4. Der thermoanalytisch verfolgte Verlauf der Umwandlung des γ-Al_2O_3 in α-Al_2O_3.

Das zur Herstellung der Reihe III verwendete Ausgangspräparat III A (Höchsttemperatur der Vorerhitzung 750°, vgl. Abschnitt 2) wurde nach dem Verfahren von Tammann in einem elektrischen Ofen unter konstanten Bedingungen bis 970° erhitzt und hierbei die Kurve gezeichnet, welche die Abhängigkeit der Temperatur von der Zeit angibt. Dann ließ man den Ofen mit dem Präparat auskühlen, worauf der Erhitzungsversuch in der gleichen Weise wiederholt wurde; die diesmal aufgenommene Erhitzungskurve stimmte weitgehend mit der bei dem ersten Versuch aufgenommenen Kurve überein. Die bei der Erhitzung auftretenden Wärmetönungen des Vorgangs γ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$ reichten also bei dieser Anordnung nicht zu dem beobachtbaren Effekt aus. Im Einklang mit anderen Feststellungen[7]) muß aus dieser Beobachtung geschlossen werden, daß dieser Übergang hier keineswegs spontan (etwa bei der Erreichung einer bestimmten Temperatur) erfolgt. Nach W. A. Roth[8]) ist der Gesamtenergieinhalt des

[7]) Vgl. z. B. W. Biltz, A. Lemke und K. Meisel, loc. cit., ferner R. Fricke und K. Meyring, Z. anorg. allg. Chem. **188**, 127 (1930).

[8]) W. A. Roth, Angew. Chem. **49**, 198 (1936).

γ-Al_2O_3 bei 20° C um 7800 cal pro Mol größer als der des α-Al_2O_3. Nach Fricke, Niermann und Feichtner (loc. cit.) können verschiedene aktive Zustände von γ-Al_2O_3 Unterschiede im Wärmeinhalt bis zu fast 4000 cal pro Mol Al_2O_3 aufweisen.

5. Die Ausführung der Löslichkeitsversuche und die Bezeichnungsweise.

Es wurden a (Gramm) des Präparates in einen 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben eingewogen und b (ccm) einer Säure von der Konzentration c (Mole/1 Liter) zugesetzt und dann bei der konstanten Temperatur = t_2 in der Dauer von τ_2 (Minuten) gerührt. Die Anordnung befand sich in einem Thermostaten, in welchem auch die Säure vor dem Löslichkeitsversuch auf die Temperatur t_2 gebracht wurde. Die Rührung erfolgte mit Hilfe einer Wasserturbine mit etwa 240 Umdrehungen in der Minute. Nach Ablauf der Zeit τ_2 wurde in immer der gleichen Weise gekühlt, durch ein Papierfilter rasch filtriert und gut gewaschen, das Filter mit Inhalt verascht und gewogen, wodurch der ungelöste Rückstand = d (Gramm) festgestellt war. Der in Lösung gegangene Anteil (= a—d) wurde zur Kontrolle vielfach auch direkt bestimmt, indem in dem Filtrat der Gehalt an Al_2O_3 (=f) nach der Vorschrift von Berg[9]) mit Oxychinolin-azetat bestimmt wurde. Die Übereinstimmung zwischen dem (a—d)- und dem f-Wert war stets einwandfrei.

6. Prüfung auf die Abhängigkeit der Löslichkeitsergebnisse von dem Material, in welchem das Präparat hergestellt wurde.

Von dem durch $t_1 = 850°$ charakterisierten Präparat der Reihe VI wurde eine Anzahl von Präparaten hergestellt, welche sich untereinander lediglich dadurch unterschieden, daß das Tiegelmaterial, in welchem die Vorerhitzung stattfand, verschieden war; die Tiegel bestanden aus Rosenthaler Porzellan, Quarz, Platin, Magnesiumoxyd und Pythagorasmasse. Die Löslichkeitsversuche wurden mit 250 ccm (= b) einer Salzsäure von der Konzentration = c = 4,114 bei der Temperatur $t_2 = 45°$ und einer Dauer τ_2 = 60 Minuten durchgeführt. In jedem Tiegelmaterial wurden Versuche mit verschieden großen Einwaagen vorgenommen (vgl. Abschnitt 8).

Die Versuchsergebnisse waren unabhängig von dem Tiegelmaterial. Ebenso wurden die gleichen Ergebnisse erhalten, gleichgültig, ob das Präparat aus der Mitte oder vom Rand des Tiegels dem Löslichkeitsversuch zugeführt wurde.

7. Die Lösbarkeit in Abhängigkeit von der Dauer des Lösungsversuches.

Aus der Reihe III wurde von dem durch $t_1 = 945°$ gekennzeichneten Präparat jedesmal 0,183 g (= a) eingewogen und damit Löslichkeitsversuche mit einer Salzsäure von c = 4,114 bei einer Temperatur $t_2 = 45°$ ausgeführt. Die einzelnen Versuche unterschieden sich durch die Dauer = τ_2 des Löslichkeitsversuches. Die Ergebnisse sind in der Fig. 1 dargestellt.

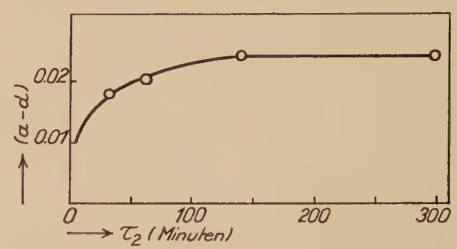


Fig. 1. Die Abhängigkeit der gelösten Menge von der Dauer der Auflösung.

Daselbst ist auf der Abszisse der Wert für τ_2, auf der Ordinate die nach dieser Zeit in Lösung gegangene Menge (a—d) aufgetragen.

Es hat sich spätestens nach 120′ ein Wert (a—d) eingestellt, der sich praktisch mit der Zeit nicht mehr weiter verändert. Um ein echtes thermodynamisches Gleichgewicht kann es sich hierbei schon deshalb nicht handeln, weil der feste Bodenkörper sich nicht im Zustande seines Minimums an freier Energie befindet. Hingegen konnte es zulässig sein, hier von einem Gleichgewicht mit dem gegebenen Zustand des Bodenkörpers zu sprechen.

8. Die Lösbarkeit in Abhängigkeit von der Größe der Einwage.

Die diese Frage betreffenden Untersuchungsergebnisse sind in den Figuren 2, 3 und 4 dargestellt.

In der Fig. 2 sind die im linken Teil dargestellten Ergebnisse mit Präparaten der Reihe IV, die im mittleren Teil dargestellten mit Präparaten der Reihe III und die im rechten Teil gezeichneten Ergebnisse mit Präparaten der Reihe V durchgeführt worden. Die Herstellung dieser drei Präparatreihen ist somit die gleiche, verschieden ist nur die Dauer (τ_1) der Vorerhitzung auf die Temperatur t_1, indem die Glieder der Reihe IV durch ein $\tau_1 = 6$ Stunden, diejenigen der Reihe III durch $\tau_1 = 1$ Stunde und diejenigen der Reihe V durch $\tau_1 = 0{,}5$ Stunden gekennzeichnet sind. Die Auflösungsversuche wurden so durchgeführt, daß zu der Einwage a (Abszisse) 250 ccm (=b) einer Salzsäure (c = 4,114) zugesetzt wurden und bei der Temperatur $t_2 = 45°$ während $\tau_2 = 60'$ in stets der gleichen Weise gerührt wurde. Die nach dieser Zeit in Lösung gegangene Menge = (a—d) ist auf der Ordinate gezeichnet. Innerhalb des gleichen Feldes sind die an dem identischen Präparat gewonnenen Punkte in der gleichen Weise be-

[9]) K. Berg, Z. analyt. Chem. **71**, 372 (1927).

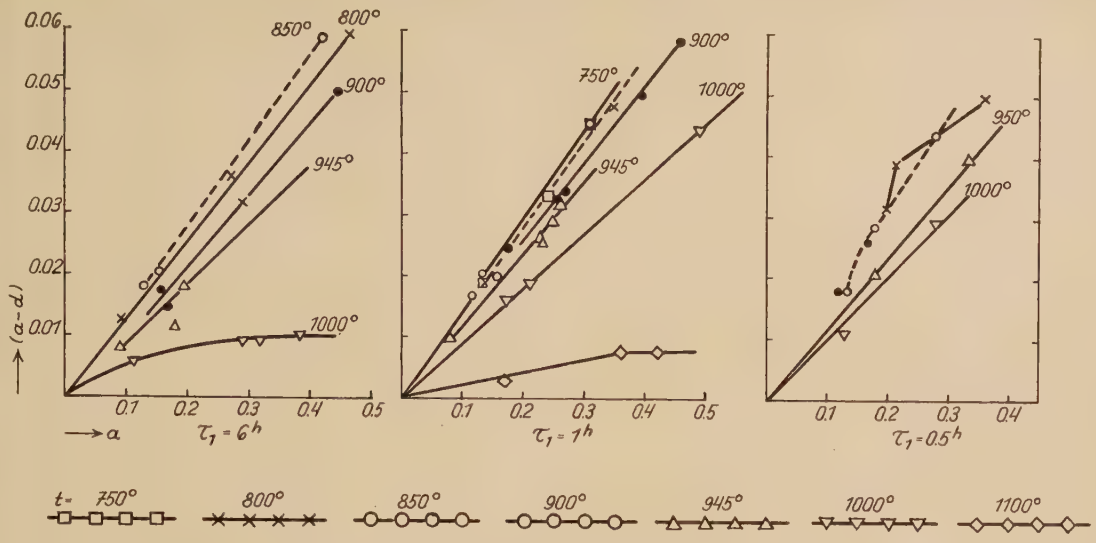


Fig. 2. Die Abhängigkeit der gelösten Menge (a—d) von der Größe der Einwaage (= a), der Temperatur der Vorerhitzung (= t_1) und der Dauer der Vorerhitzung (= τ_1); c = 4,114.

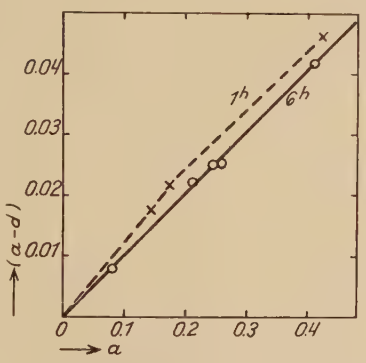


Fig. 3. Die Abhängigkeit der gelösten Menge (=a—d) von der Größe der Einwaage (= a), der Dauer der Vorerhitzung (= τ_1); t_1 = 800°.

zeichnet und meist durch eine Gerade, die also immer einer bestimmten Vorerhitzungs-Temperatur = t_1 zugeordnet ist, untereinander verbunden. Die Kurven sind zu ergänzen durch die Zusammengehörigkeiten $t_1 = 850° / a = 0{,}583 / (a—d) = 0{,}097$, ferner $t_1 = 945° / a = 0{,}506 / (a—d) = 0{,}081$.

In dem gleichen Koordinatensystem, wie es bei den einzelnen Feldern der Fig. 2 verwendet wurde, sind in der Fig. 3 die Ergebnisse dargestellt, welche die durch $t_1 = 800°$ gekennzeichneten Präparate der Reihen III bzw. IV betreffen. Es werden somit zwei Präparate verglichen, welche sich nur durch die Dauer der Vorerhitzung unterscheiden, indem das eine (gestrichelte Kurve, Präparat der Reihe III) einer Vorerhitzungsdauer = τ_1 = 1 Stunde, das andere (voll ausgezogene Kurve, Präparat der Reihe IV) einer Vorerhitzungsdauer = τ_1 = 6 Stunden ausgesetzt war. Die Auflösungsversuche wurden so durchgeführt, daß c = 4,114 Mole HCl/Liter, b = 250 ccm, $t_2 = 25°$ und $\tau_2 = 60'$ war.

In der gleichen Weise wie in der Fig. 3 sind in der Fig. 4 die an der Präparaten-Reihe VII gewonnenen Ergebnisse gezeichnet. Da diese Präparate noch einen verflüchtigbaren Anteil enthielten, so wurde als Einwage a nur der Gehalt an Al_2O_3 bezeichnet. Diese Reihe kann

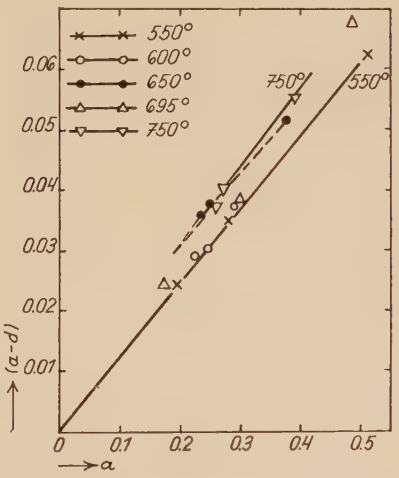


Fig. 4. Die Abhängigkeit der gelösten Menge (= a—d) von der Größe der Einwaage (= a) bei Präparaten mit einer geringeren Temperatur (= t_1) der Vorerhitzung.

als eine Ergänzung der Reihen III und IV in der Richtung gegen niedere Vorerhitzungstemperaturen (= t_1) angesehen werden. Bei den Auflösungsversuchen war c = 4,114 Mole HCl/Liter, b = 250 ccm, $t_2 = 45^0$ und $\tau_2 = 60'$.

Außer den in den Fig. 2 bis 4 mitgeteilten Ergebnissen über die Abhängigkeit der Lösbarkeit von der Größe der Einwaage wurden ähnliche Versuche auch mit den anderen Präparaten-Reihen ausgeführt (vgl. auch Fig. 5 und 7 obere Felder). Da dieselben keine prinzipiell neuen Gesichtspunkte bringen und nur der Kritik und Kontrolle dienen sollen, wird hier auf ihre Mitteilung verzichtet[10]).

Die Betrachtung der Fig. 2, 3 und 4 lehrt, daß unter den hier eingehaltenen Bedingungen die Lösbarkeit (a—d) zumindest in erster Näherung proportional der dem Lösungsversuch zugeführten Einwaage (a) ist; innerhalb der Koordinatensysteme dieser Figuren bildet sich die Lösbarkeit eines jeden Präparates als eine durch den Nullpunkt hindurchgehende Gerade ab; die die verschiedenen Präparate kennzeichnenden Geraden unterscheiden sich lediglich durch ihren Neigungswinkel (φ) gegen die Abszissenachse.

Nach R. Fricke[11]) ist die Größe der Abhängigkeit der Löslichkeit von der eingewogenen Menge ein Maß für die „physikalische Einheitlichkeit" des festen Stoffes, so daß also ein vollkommen physikalisch einheitlicher Stoff derjenige ist, der eine vollkommene Unabhängigkeit von der Bodenkörpermenge zeigt, demnach wären alle von uns untersuchten Präparate, insbesondere die unterhalb $t_1 = 1000^0$ hergestellten physikalisch sehr uneinheitlich. Die von Fricke, Niermann und Feichtner (loc. cit.) gefundenen Teilchengrößen geben durchaus die Wahrscheinlichkeit einer physikalischen Uneinheitlichkeit. Denn in dem Gebiet so geringer Teilchengrößen machen Schwankungen in der Teilchengröße bezüglich des Energieinhaltes und damit auch der Löslichkeit sehr viel aus[12]). Es würde also nur notwendig sein, daß die von Fricke und Mitarbeitern gefundenen Primärteilchengrößen Mittelwerte eines Schwankungsbereiches sind, um die hier gefundene Abhängigkeit der Lösbarkeit zu erklären[13]). — Nach E. J. Verwey sind die γ-Aluminiumoxyde als Zwischenglieder zwischen dem amorphen Al_2O_3 und dem gittermäßig geordneten α-Al_2O_3 aufzufassen.

In bezug auf unsere Beobachtungen über die Lösbarkeiten verhalten sich alle unsere Präparate so, als ob sie aus einem Gemisch eines leicht löslichen Anteiles (= A) und eines schwer löslichen Anteiles (= B) bestehen würden, wobei der leicht lösliche Anteil (= A) bei jedem unserer Versuche vollständig in Lösung geht ohne — selbst bei unseren größten Einwaagen — die Sättigungskonzentration zu erreichen; eine solche Sättigungskonzentration mag allenfalls bei dem 6 Stunden auf $t_1 = 1000^0$ (Fig. 2, linkes Feld) und bei dem während 1 Stunde auf $t_1 = 1100^0$ (Fig. 2, mittleres Feld) vorerhitzten Präparat bei den höchsten Einwaagen beobachtet worden sein. Die Unterstellung eines solchen einfachen Sachverhaltes würde auch die Angabe der Prozente A in jedem Präparat ermöglichen; so könnte man z. B. für die „Einstunden-Reihe" der Fig. 2 (mittleres Feld) entnehmen, daß das auf $t_1 = 750^0$ vorerhitzte Präparat etwa 15 Proz. des leicht lösbaren Zustandes A, die durch $t_1 = 900$ bzw. 1000 bzw. 1100^0 charakterisierten Präparate etwa 13 bzw. 9 bzw. 2 Proz. des Al_2O_3 im Zustande A enthält; selbstverständlich enthalten diese Angaben keineswegs die Annahme, daß in den verschiedenen Präparaten der leicht lösliche Anteil immer die gleiche Qualität besitzen muß. Um die Tragfähigkeit einer solchen einfachen Unterstellung zu prüfen, sind die Versuche des folgenden Abschnittes 9 durchgeführt worden.

9. Versuche über die Isolierung eines in den Präparaten allenfalls vorhandenen schwerer löslichen Anteiles durch Herauswaschen eines leichter löslichen Anteiles.

Von dem auf $t_1 = 800^0$ vorerhitzten Präparat der Reihe III wurden 0,291 g eingewogen mit 250 ccm einer auf 45^0 vorgewärmten Salzsäure von der Konzentration c = 4,114 Mole HCl/Liter versetzt und der Löslichkeitsversuch, so wie im Abschnitt 5 beschrieben, mit einer Versuchsdauer von $\tau_2 = 60$ Minuten durchgeführt. Die hierbei in Lösung gegangene Menge wurde mit 0,0410 g bestimmt (vgl. Fig. 2, mittleres Feld). Dieser Versuch wurde mit einer neuen gleich großen Einwaage wiederholt, jedoch wurde nach Ablauf des Lösungsversuches (60 Minuten) nicht

[10]) Die ausführliche Mitteilung aller Versuchsergebnisse auch in Form von Tabellen befindet sich bei G. Markus, Dissertation (Prag 1939, Deutsche Technische Hochschule). Vgl. auch die vorläufige Mitteilung von G. F. Hüttig, G. Markus und E. Franz, Przemysl Chem. **1938**, Nr. 11—12, 375.

[11]) R. Fricke, Kolloid-Z. **49**, 229 (1929).

[12]) Vgl. z. B. die graphische Darstellung dieser Verhältnisse bei R. Fricke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 142 (1937).

[13]) Privatmitteilung von R. Fricke.

filtriert, sondern man ließ den Rückstand sich während 10 Minuten bei 45° absetzen, entnahm 200 ccm der klaren Lösung, ersetzte diese Menge durch das gleich große Volumen einer frischen Salzsäure (= einmaliger Säurewechsel), worauf wieder in der üblichen Weise 60′ bei 45° gerührt wurde; die nach Ablauf dieses Vorganges insgesamt in Lösung gegangene Al_2O_3-Menge betrug 0,0500 g. Bei den neuerlichen Versuchen mit „zweimaligem Säurewechsel" betrug die in Lösung gegangene Menge 0,0550 g, bei dem Versuch mit „dreimaligem Säurewechsel" betrug sie 0,0553 g und nach „viermaligem Säurewechsel" 0,0552 g. Nach jedem Säurewechsel wurde immer wieder 60′ gerührt, worauf der neuerliche Säurewechsel bzw. nach dem jeweils letzten Wechsel die Bestimmung der endgültig in Lösung gegangenen Al_2O_3-Menge erfolgte.

Auch bei diesen Versuchen verhielt sich das Al_2O_3-Präparat wie ein Gemisch aus dem leicht lösbaren und einem praktisch nicht lösbaren Anteil. Man ist bald zu einem Zustand gekommen, bei dem der Ersatz der Lösung durch frische Säure kein weiteres Al_2O_3 aus dem Bodenkörper in Lösung bringt; aus dem Bodenkörper ist dann der leicht lösbare Anteil „ausgewaschen". Daß das einfache Bild von einem Gemisch mit einer gegenseitigen funktionellen Unabhängigkeit der beiden Bestandteile (wie das etwa ein Gemisch von NaCl und $BaSO_4$ ist) trotzdem nicht völlig zutreffend sein kann, geht daraus hervor, daß man in der eben beschriebenen Versuchsreihe einen Gehalt von 19 Proz., hingegen in der in Fig. 2 (mittleres Feld) dargestellten, an dem gleichen Präparat vorgenommenen Versuchsreihe einen Gehalt von 14 Proz. des löslichen Bestandteiles annehmen muß.

10. Abhängigkeit der Lösbarkeit von der Konzentration, der Menge, den Lösungsgenossen und der Temperatur der Salzsäure.

Die in dem mittleren Feld der Fig. 2 dargestellten Versuche wurden in genau der gleichen Weise wiederholt, nur daß diesmal die zu den Lösungsversuchen verwendete Salzsäure nicht eine Konzentration c = 4,114, sondern c = 1,155 Mole HCl pro 1 Liter hatte. Die Ergebnisse sind in der gleichen Weise wie in Fig. 2 in dem oberen Feld der Fig. 5 gezeichnet, wobei auch die am Fuße der Fig. 2 angegebene Bezeichnung der experimentell bestimmten Punkte beibehalten wurde. In dem unteren Feld der Fig. 5 ist auf der Abszissenachse die Temperatur (= t_1) der Vorbehandlung und auf der Ordinate wieder die

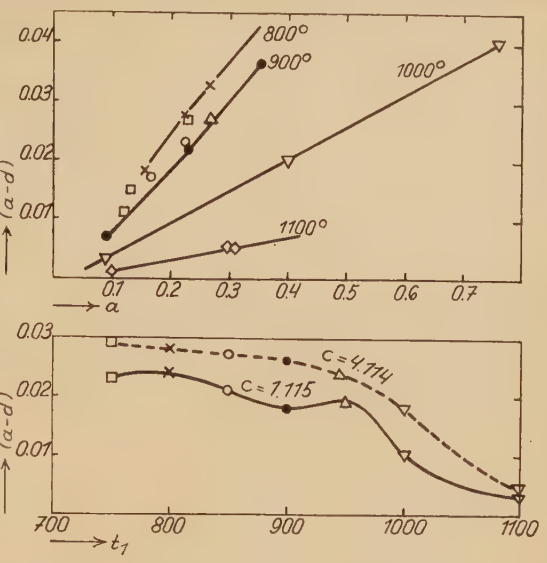


Fig. 5. Oberes Feld: Die Abhängigkeit der gelösten Menge (= a—d) von der Größe der Einwaage (= a) und der Temperatur (= t_1) der Vorerhitzung; τ_1 = 1 Stunde; c = 1,155. Unteres Feld: Die Abhängigkeit der gelösten Menge (= a—d) von der Temperatur (= t_1) der Vorerhitzung bei konstanter Einwaage = a = 0,200; Vergleich der Versuchsergebnisse mit zwei verschiedenen Säurekonzentrationen (= c).

in Lösung gegangene Menge (a—d) aufgetragen, so wie sie sich aus dem oberen Feld der Fig. 5 (also für eine Säurekonzentration c = 1,155, voll ausgezogene Kurve) und aus dem mittleren Feld der Fig. 2 (also für eine Säurekonzentration c = 4,114, gestrichelte Kurve) für eine konstante Einwaage a = 0,200 g entnehmen läßt.

Unsere für c = 4,114 gezeichnete Kurve zeigt die gleiche Form, welche W. Biltz und Lemke (loc. cit., S. 377, Fig. 1) für die an ihren Präparaten beobachteten Säurelöslichkeiten angeben. Unsere für c = 1,155 gezeichnete Kurve zeigt einige Wendepunkte, denen möglicherweise ein reeller Charakter zugesprochen werden muß (vgl. Abschnitt 14); eine diesbezügliche Orientierung an der eben genannten Arbeit ist dadurch erschwert, daß dort in dem Temperaturintervall t_1 = 600 bis 850° keine Beobachtungen vorliegen. Obgleich unsere im unteren Feld der Fig. 5 zum Vergleich gestellten Versuche sich dadurch unterscheiden, daß die Säurekonzentration bei dem einen Versuch rund viermal so groß war wie bei dem anderen, sind die Unterschiede der in Lösung gegangenen Mengen keineswegs erheblich. Ebenso ergaben gesonderte Versuchsreihen[14]), auf deren

[14]) Ausführliche Wiedergabe bei G. Markus, Dissertation (loc. cit.), S. 30f.

Wiedergabe hier verzichtet werden soll, daß eine ebenso geringe oder überhaupt keine nachweisbare Empfindlichkeit der gelösten Menge (a—d) gegenüber Variationen in der Temperatur des Auflösungsversuches ($= t_2$)[15]), der Menge des angewandten Lösungsmittels ($= b$) besteht; insbesondere hatte eine vor dem Lösungsversuch in der Salzsäure aufgelöste $AlCl_3$-Menge keinen nachweisbaren Einfluß auf das Ergebnis. Alle diese Beobachtungen zeigen übereinstimmend (vgl. auch Abschnitt 8 und 9), daß es sich hier bei dem Lösungsvorgang viel mehr um das Auswaschen leichter löslicher Anteile als um die Einstellung irgendeines Lösungsgleichgewichtes mit dem vorliegenden Bodenkörper handelt.

11. Abhängigkeit der Lösbarkeit von der Dauer der Vorerhitzung bei verschiedenen Temperaturen.

Die den drei Feldern der Fig. 2 zugrundeliegenden Präparate unterschieden sich im wesentlichen untereinander nur dadurch, daß bei ihrer Herstellung die Dauer ($= \tau_1$) der Vorerhitzung verschieden war. Ein Teil der gleichen Ergebnisse ist in der Fig. 6 in einem anderen Koordinatensystem dargestellt. Daselbst sind auf der Abszisse die Werte für τ_2 (Stunden) und auf der Ordinate die nach dieser Vorerhitzungsdauer beobachteten Lösbarkeiten (a—d) aufgetragen. Jede der gezeichneten Kurven bezieht sich auf eine bestimmte, rechts von der Kurve vermerkte Temperatur t_1. — Ähnlich geartete Aussagen ließen sich auch aus der Fig. 3 entnehmen.

Als allgemeine Regel entnimmt man der Fig. 6, daß die Lösbarkeit mit der Zeit um so rascher absinkt, je höher die eingehaltene Temperatur ist; darüber hinaus zeigen aber die einzelnen Temperaturen zu Beginn (etwa in der ersten Stunde) individuelle Eigentümlichkeiten, deren Ausmaß die möglichen Fehler überschreitet.

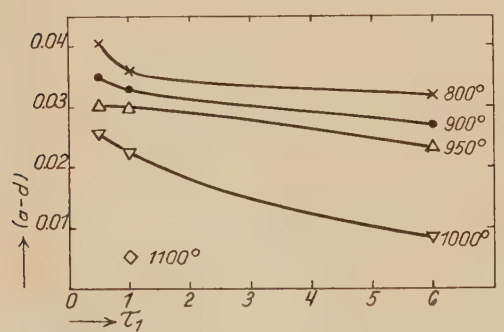


Fig. 6. Die Abhängigkeit der gelösten Menge ($=$ a—d) von der Dauer ($= \tau_1$) und der Temperatur ($= t_1$) der Vorerhitzung; a $= 0{,}250$ g.

Fricke, Niermann und Feichtner (loc. cit.) stellen fest, daß die Veränderungen, welche ein bei 500° hergestelltes γ-Al_2O_3 bei einem Erhitzen auf 800° erleidet, hauptsächlich in einer Vergrößerung der Primärteilchen bestehen. Wenn sie den als Ausgangspräparat verwendeten Böhmit in der Dauer von 2 Stunden ($= \tau_1$) auf 600° ($= t_1$) erhitzen, so erhalten sie ein Präparat mit einer molekularen Lösungswärme von 110,0 Kcal, einer molekularen Oberfläche von $6{,}3 \cdot 10^4 m^2$ und einem Wassergehalt von 0,11 Mole H_2O/1 Mol Al_2O_3. Eine graphische Interpolation der Werte ihrer durch $\tau_1 = 6$ Stunden gekennzeichneten Reihe zeigt, daß ein in gleicher Weise charakterisiertes Präparat entsteht, wenn man in der Dauer von 6 Stunden ($= \tau_1$) auf 525° ($= t_1$) erhitzt. Daher läßt sich auf Grund einer von uns schon früher angewendeten Berechnungsart[16]) für die in diesem Temperaturgebiet stattfindenden Vorgänge ein Temperaturinkrement $q = R \ln (2/6) / (1/873—1/798) = 20400$ cal abschätzen.

Nach den übereinstimmenden Angaben wohl aller Autoren (vgl. auch Abschnitt 3 und die dort zitierte Literatur) vollzieht sich der Übergang von γ-Al_2O_3 in α-Al_2O_3 erst zwischen 900 und 1000°. Der Fig. 6 entnimmt man, daß die Löslichkeitseigenschaften eines während 6 Stunden bei 950° vorerhitzten Präparates (a—d $= 0{,}023$) gleich dem während 1 Stunde bei 1000° vorerhitzten Präparates sind. Auf Grund der gleichen Schlußfolgerung wie vorhin, würde sich für diesen Vorgang das weitaus höhere Temperaturinkrement von etwa 110900 cal ergeben.

In ähnlicher Weise errechnen sich durch den Vergleich der Kurven bei 800 und 900 bzw. 900 und 950° die Temperaturinkremente in diesen Gebieten mit 34500 cal bzw. 39500 cal.

12. Die Verfolgung der Rekristallisation des α-Al_2O_3 durch Lösbarkeitsversuche.

Auch das gepulverte α-Al_2O_3 zeigt im Verlaufe einer allmählichen Erhitzung die als Rekristallisationen bezeichneten Veränderungen. Das sind Vorgänge, welche mit keinen Modifikationsänderungen verknüpft sind. Ihre Kenntnis

[15]) Dies geht auch hervor aus dem Vergleich der Ergebnisse der Fig. 2 mittleres Feld ($t_2 = 45°$) mit den entsprechenden Ergebnissen der Fig. 3 ($t_2 = 25°$).

[16]) G. F. Hüttig, M. Ehrenberg und H. Kittel, 96. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **228**, 112 (1936).

ist bei der Deutung des Verlaufes γ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$ (Abschnitt 14) wichtig. Deshalb wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

Das Präparat I A (vgl. Abschnitt 2) wurde während 6 Stunden auf 1150° erhitzt und nach dem Abkühlen in der Achatreibschale fein gepulvert. Verschiedene Anteile wurden immer in der Dauer von $\tau_1 = 1$ Stunde auf die Temperatur t_1 gebracht. Hierauf wurden mit jedem Präparat dieser Reihe, so wie im Abschnitt 5 beschrieben, einige Lösungsversuche gemacht, bei welchen c = 4,114 Mole HCl/Liter, $t_2 = 45°$ und $\tau_2 = 1$ Stunde war. Die Ergebnisse sind in der Fig. 7 dargestellt.

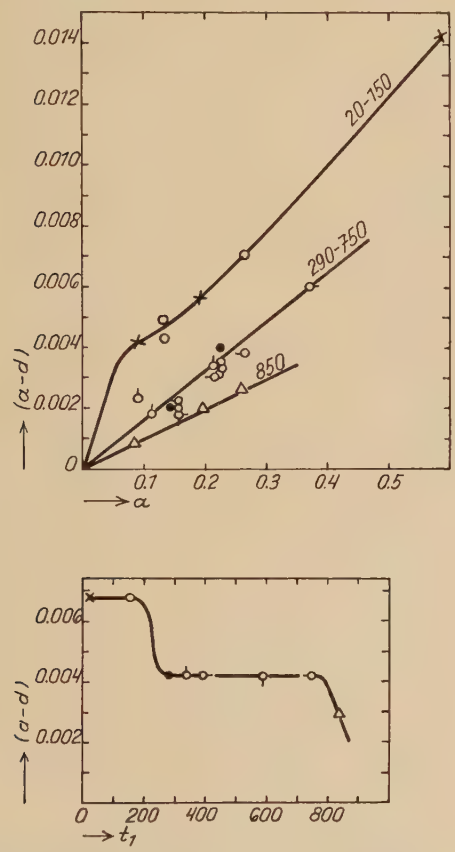


Fig. 7. Veränderungen der Lösbarkeiten (= a—d) eines gepulverten α-Al_2O_3 im Verlaufe einer allmählich ansteigenden Temperatur der Vorerhitzung.

Im oberen Feld der Fig. 7 sind in der gleichen Weise wie z. B. in der Fig. 2 die in Lösung gegangenen Mengen (= a—d, Ordinate) in Abhängigkeit von der Größe der Einwaage (= a, Abszisse) eingetragen. Die an gleichen Präparaten gewonnenen Ergebnisse sind durch die gleiche Art der Punktbezeichnung dargestellt; die zu dieser Bezeichnung gehörende Vorbehandlungstemperatur (= t_1) kann dem unteren Feld entnommen werden, wo die Werte für t_1 auf der Abszisse und die Werte für (a—d) bei einer konstanten Einwaage = a = 0,25 g auf der Ordinate aufgetragen sind.

Das obere Feld der Fig. 7 zeigt prinzipiell die gleiche Proportionalität zwischen eingewogener und in Lösung gegangener Menge, so wie wir sie auch bei den von γ-Al_2O_3 ausgehenden Erhitzungsreihen beobachtet haben (Abschnitt 8); diese Erscheinung darf also keinesfalls mit irgendeiner nur den γ-Al_2O_3-Präparaten zukommenden Eigenschaft in kausalen Zusammenhang gebracht werden.

Dem unteren Feld der Fig. 7 entnimmt man, daß die Lösbarkeiten des gepulverten α-Al_2O_3 bei einer Vorerhitzung bis mindestens 150° unverändert bleiben, daß sie dann zwischen 150° und 290° recht steil zu viel niedrigeren Werten abfallen, daß eine weitere Vorerhitzung bis mindestens 750° keine neuerliche Änderung der Lösbarkeiten herbeiführt und daß schließlich bei den oberhalb dieser Temperatur liegenden Vorerhitzungen eine zweite starke Herabminderung der Lösbarkeiten verursacht wird. Bei ansteigender Vorerhitzungstemperatur treten also in zwei Temperaturgebieten, nämlich bei $t_1 = 220°$ (bzw. $T_1 = 493°$) $\pm$ 70° und etwa bei $t_1 = 850°$ (bzw. $T_1 = 1123°$) Änderungen auf.

Nach Tammann[17]) liegt für Oxyde die Temperatur der in merklichem Ausmaße beginnenden Gitterdiffusion bei $T_z = 0{,}52\ T_f$, wobei T_f die Schmelzpunkt-Temperatur (abs.) bedeutet. Demnach wäre aus dem Schmelzpunkt des $Al_2O_3 = 2050°$ C[18]) auf eine bei 935° in merklichem Ausmaße einsetzende Gitterdiffusion (Gitter-Rekristallisation) zu schließen. Wir können daher für unseren, bei 850° einsetzenden Abfall der Lösbarkeiten die gleiche Ursache annehmen. — Hüttig[19]) schätzt für die Temperatur der in merklichem Ausmaße beginnenden Oberflächendiffusion (Oberflächen-Rekristallisation) = $T'_z = 0{,}5\ T_z$, was in unserem Falle also einer Temperatur von 331° entsprechen würde; dieser Wert liegt sehr nahe an dem Temperaturgebiet, in welchem der erste Abfall der Lösbarkeiten beobachtet wurde, so

[17]) Vgl. z. B. G. Tammann, Angew. Chem. **39**, 869 (1926); Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1930**, 227.

[18]) Gmelins Handbuch, 8. Auflage, „Aluminium" B; S. 85.

[19]) G. F. Hüttig, 92. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **224**, 250 (1935).

daß wir für diesen eine „Oberflächen-Rekristallisation" verantwortlich machen möchten.

13. Die Aufschließbarkeit mit Kaliumpyrosulfat in Abhängigkeit von der Temperatur (= t_1) der Vorbehandlung.

Von den einzelnen Präparaten der Reihe III (Abschnitt 2) wurden Aufschlüsse mit Kaliumpyrosulfat ($K_2S_2O_7$) vorgenommen. Die Einwage a des Präparates wurde gut durchmischt mit 2,000 g eines Kaliumpyrosulfates, das als gemeinsamer Vorrat für alle Versuche in größerer Menge durch Schmelzen von „Kaliumbisulfat purissimum Kahlbaum" in einer Platinschale und nachheriges feines Pulvern gewonnen wurde. Die Mischung wurde in stets dem gleichen Platintiegel in der Dauer von 5 Minuten in einen elektrischen Ofen von der konstanten Temperatur = 440° (= t_2) eingesenkt. Hierauf wurde der Tiegel durch Einstellen in kaltes Wasser abgeschreckt und sein Inhalt in 200 ccm heißen Wassers gelöst. Der unlösbare Rückstand (= d) wurde abfiltriert, gut gewaschen, verglüht und gewogen. Die aufgeschlossene Menge betrug somit a—d.

Die Ergebnisse sind in der Fig. 8 mitgeteilt. Im oberen Feld ist auf der Abszisse die für den Aufschluß eingewogene Menge Al_2O_3 (= a), auf der Ordinate die infolge des Aufschlusses in Wasser als $Al_2(SO_4)_3$ löslich gewordene Menge Al_2O_3 (= a—d) aufgetragen. Die verschiedenen Kurven beziehen sich auf die sich durch die Temperatur (= t_1) der Vorbehandlung unterscheidenden Präparate. Bei konstanter Menge Kaliumpyrosulfat und konstanter Versuchsdauer werden die aufgeschlossenen Mengen in erster Näherung proportional der eingewogenen Menge beobachtet. Diese Gesetzmäßigkeit, die für das am höchsten vorerhitzte Präparat (t_1 = 1000°) sogar als weitgehend zutreffend beobachtet wurde, dürfte das Vorhandensein eines größeren Überschusses an Pyrosulfat zur Voraussetzung haben.

Die einzelnen, den auf verschieden hohe Temperaturen vorerhitzten Präparaten zukommenden Kurven unterscheiden sich hauptsächlich durch den Neigungswinkel gegen die Abszissenachse. Diese die „Aufschließbarkeit" charakterisierende Größe ist in ihrer Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur in dem mittleren Feld der Fig. 8 dargestellt. Daselbst ist auf der Abszisse die Temperatur (= t_1) der Vorbehandlung, auf der Ordinate so wie im oberen Feld die nach der konstanten Zeit (= τ_2 = 5′)

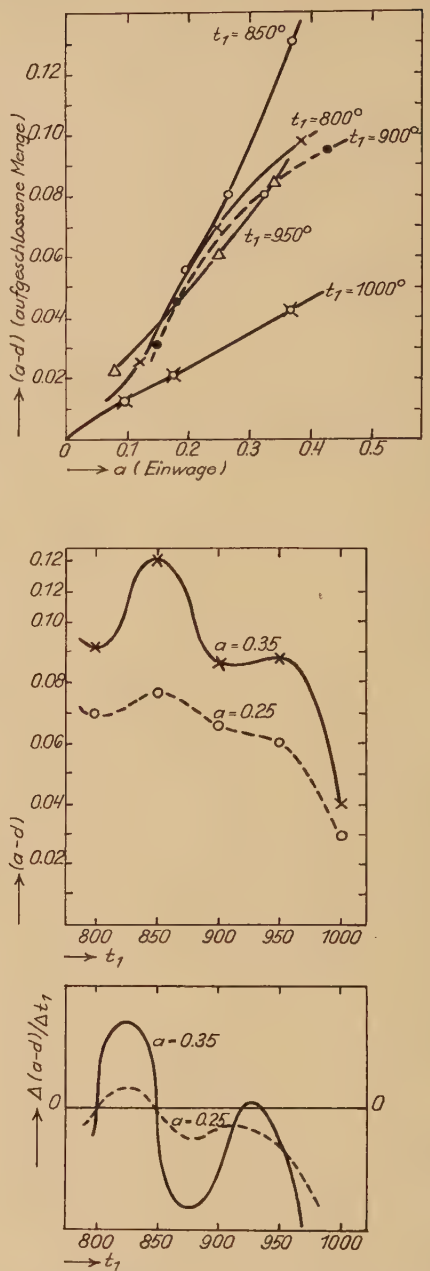


Fig. 8. Aufschließbarkeit von verschieden hoch erhitzten Aluminiumoxyden mit Kaliumpyrosulfat.

aufgeschlossene Menge (= a—d) Aluminiumoxyd aufgetragen; die obere voll ausgezogene Kurve bezieht sich auf die Einwage = a = 0,35, die untere gestrichelte auf a = 0,25. Man entnimmt diesem Feld die dem Analytiker wohl bekannte Tatsache, daß die Aufschließbarkeit mit steigender Temperatur der Vorerhitzung eine sinkende Tendenz zeigt; ganz besonders

groß ist dieser Abfall, wenn man die Vorerhitzungstemperatur von 950 auf 1000° steigert. Dann gibt es aber auch Gebiete, in welchen eine Steigerung der Vorerhitzungstemperatur eine Steigerung der Aufschließbarkeit herbeiführt. So ist die Aufschließbarkeit des durch $t_1 = 850°$ gekennzeichneten Präparates größer als diejenige des Präparates mit $t_1 = 800°$. Außer diesem Maximum bei $t_1 = 850°$ gibt es noch ein niedrigeres (allenfalls „verdecktes") Maximum bei etwa 950°.

Diese Verhältnisse werden noch augenscheinlicher durch die Darstellung in dem unteren Feld der Fig. 8, wo über der gleichen Abszissenachse wie im mittleren Feld als Ordinate die Differentialquotienten $[\Delta (a—d) / \Delta t_1]$ der Kurven des mittleren Feldes aufgetragen sind. Die Ordinaten geben somit ein Maß für die Steilheit des Anstieges, falls sie positiv, und für die Steilheit des Abfalles, falls sie negativ sind.

14. Die Veränderungen der Eigenschaften im Verlaufe der Umwandlung $\gamma\text{-}Al_2O_3 \cdot x H_2O \rightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ bei einer ansteigenden Erhitzung an der Luft. — Experimentelle Grundlagen.

Allen Kurven der Fig. 9 gemeinsam ist die Abszissenachse auf welcher die Temperatur der Vorerhitzung (= t_1) aufgetragen ist. Die Kurve a (reicht bis 750°) gibt die Lösbarkeiten (a—d) an, so wie sie für eine konstante Einwaage = a = 0,25 den in der Fig. 4 dargestellten Versuchen entnommen werden können. In der gleichen Weise ist die Kurve b dem rechten ($\tau_1 = 0{,}5$ Stunden), die Kurve c dem mittleren ($\tau_1 = 1$ Stunde) und die Kurve d dem linken ($\tau_1 = 6$ Stunden) Teil der Fig. 2 entnommen. Die Kurve c (und a) ist in dem Gebiet, in welchem die Röntgenaufnahmen reines $\gamma\text{-}Al_2O_3$ anzeigen (Abschnitt 3) stark voll, in dem Gebiete, in welchem $\gamma\text{-}Al_2O_3$ und $\alpha\text{-}Al_2O_3$ röntgenspektroskopisch nachgewiesen wurde, gestrichelt gezeichnet. Die Kurve e gibt in Prozenten den Wassergehalt an, welchen die der Kurve a, und in gleicher Weise die Kurve f den Wassergehalt, welchen die den Kurven g bis j zugrunde liegenden Präparate hatten. Die Kurven g, h, i und j geben für Vergleichszwecke die Messungen wieder, welche Fricke, Niermann und Feichtner (loc. cit.) an ihren 6 Stunden (= τ_1) vorerhitzten Präparaten erhalten haben. Die (voll ausgezogene) Kurve g bezeichnet den relativen Gehalt an Gesamtenergie, wenn man die linke Ordinate berücksichtigt, indem auf dieser die gemessenen

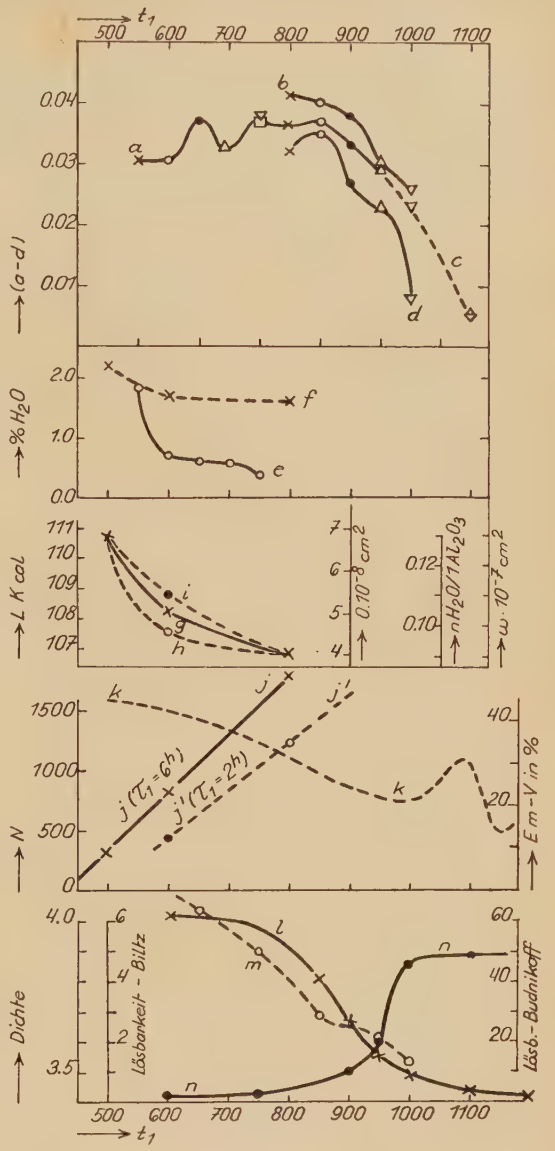


Fig. 9. Die Veränderungen der Eigenschaften im Verlaufe der Umwandlung $\gamma\text{-}Al_2O_3 \cdot x H_2O \rightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ bei ansteigender Temperatur (= t_1) der Vorerhitzung an der Luft.

Auflösungswärmen aufgetragen sind; die gleiche Kurve g gibt die Größe der Oberfläche · (10^{-8}) cm² der Primärteilchen pro 1 Mol Al_2O_3 an, wenn man die rechte mit O bezeichnete Ordinate berücksichtigt. Die Kurve h bezeichnet den gleichen Tatbestand wie die Kurve f, nur daß diesmal der Wassergehalt in Molen H_2O (= n)/1 Al_2O_3 auf der rechten mit n bezeichneten Ordinate abzulesen ist. Die Kurve i gibt die Größe der Oberfläche . (10^{-7}) cm² der Sekundärteilchen pro 1 Mol Al_2O_3 an, wobei ihr die äußerste rechte mit

ω bezeichnete Ordinate zugeordnet ist. Die Kurve j (Ordinate links) gibt die Zahl der Moleküle Al_2O_3 (= N, linke Ordinate) an, welche 1 Primärteilchen ($\tau_1 = 6$ Stunden) enthält. Hierbei ist N errechnet nach der Gleichung $N = (N_o \cdot d \cdot a^3)/M$, wobei N_o = die Loschmidtsche Zahl = $6{,}06 \cdot 10^{23}$, d = Dichte des γ-Al_2O_3 = 3,42, a = Kantenlänge eines Primärteilchens nach Fricke und Mitarbeiter und M = Molekulargewicht des Al_2O_3 = 101,94 ist. (Bezüglich der berechneten Kurve j' vgl. Abschnitt 15.) Die Kurve k (Ordinate rechts) stellt dar das von R. Jagitsch[20]) (Fig. 1) nach der Methode von O. Hahn beobachtete Emaniervermögen (= Em — V) eines Aluminiumoxydhydrates bei einem stufenweisen Erhitzen; die Röntgenogramme der links von dem bei 1080° gezeichneten Maximum liegenden Präparate zeigen das Bild des γ-Al_2O_3. Die rechts hiervon befindlichen dasjenige des α-Al_2O_3; die Kurve l (zweite Ordinate links) stellt die von W. Biltz, Lemke und Meisel (loc. cit. S. 377) beobachteten Lösbarkeiten ihrer Tonerde-Reihe in konzentrierter Salzsäure dar; die Kurve m (Ordinate rechts) stellt die von Budnikoff und Krause[21]) durch Kochen mit Salzsäure herausgelösten prozentualen Anteile dar. — Die Kurve n (Ordinate links) gibt die von Biltz und Mitarbeitern (loc. cit.) an ihren Präparaten gemessenen Dichten an. — Selbstverständlich sind die in Fig. 9 gezeichneten, von verschiedenen Autoren an verschiedenen Präparaten unter verschiedenen Verhältnissen gewonnenen Kurven bestenfalls in bezug auf die qualitative Aufeinanderfolge der Erscheinungen, aber keinesfalls in bezug auf eine strenge Übereinstimmung der diese Erscheinungen kennzeichnenden Temperaturen t_1 vergleichbar.

15. Die Veränderungen im Kristallgitter im Verlaufe der Umwandlung γ-$Al_2O_3 \cdot xH_2O \rightarrow \gamma$-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$.

Ein γ-Al_2O_3 hat nach W. A. Roth einen um 10,3 Kcal höheren Gehalt an Energie als der Böhmit (γ-$Al_2O_3 \cdot 1\,H_2O$), aus welchem es durch Entwässerung entstanden ist. Ein γ-Al_2O_3 hat nach W. A. Roth (loc. cit.) einen um 7,8 Kcal höheren Gehalt an Energie als das α-Al_2O_3 (Korund), in welchen es durch Erhitzen übergeht. Demnach muß die Umwandlung von Böhmit in den Korund bei dem Durchschreiten der γ-Aluminiumoxyde durch (mindestens) einen Zustand maximalen Energieinhaltes hindurchgehen, insofern man sich hierbei auf die Betrachtung des Zustandes des Al_2O_3 (ohne Wasser) beschränkt. Innerhalb der aus γ-Al_2O_3 bestehenden Präparatenreihe können die Unterschiede im Energieinhalt gleichfalls sehr große sein: Ein (bisher allerdings wohl kaum hergestelltes) grob disperses und daher energieärmstes γ-Al_2O_3 hatte nach den Schätzungen von Fricke, Niermann und Feichtner (loc. cit.) einen um 9,5 Kcal geringeren Energieinhalt als das von ihnen bei 500° hergestellte γ-Al_2O_3-Präparat; hierbei dürfte es sich bei dem letzteren Präparat noch keineswegs um dasjenige mit dem maximalen Energieinhalt handeln; der von den genannten Autoren an dem bei t_1=500° bis 800° beobachtetenVerlauf der Energieinhalte rechtfertigt die Annahme, daß das Maximum des Energieinhaltes bei Herstellungstemperaturen unterhalb 500° erhalten werden kann; Hüttig und Kölbl[22]) (S. 296) stellten bei einer Entwässerungstemperatur $t_1 = 420°$ aus Böhmit ein γ-Al_2O_3 dar, das nahezu amorph, also nahezu im Zustand eines maximalen Dispersitätsgrades und somit auch maximalen Energieinhaltes war (vgl. auch in Fig. 9 eine geringfügige Extrapolation der Kurve j in der Richtung gegen die niederen Temperaturen, welche schon für $t_1 = 430°$ auf $N = 1$ führen). Jedenfalls wird es nicht angängig sein, das vorangehend definierte, unterhalb $t_1 = 500°$ realisierbare thermochemische Energiemaximum mit den etwa zwischen $t_1 = 600$ und 1000° beobachteten Wendepunkten anderer Eigenschaftskurven (z. B. der Lösbarkeiten) in Relation zu bringen.

In dem Gebiete $t_1 = 500$ bis 800° haben die Untersuchungen von Fricke, Niermann und Feichtner für die die Primärstruktur betreffenden Vorgänge ein sehr einfaches und anschauliches Verhalten festgestellt, welches wir in Fig. 9 durch die Gerade j dargestellt haben. Diese Gerade bezeichnet die Anzahl der Moleküle Al_2O_3 (=N), bis zu welcher ein Primärteilchen bei der Temperatur t_1 bei stets konstanter Alterungszeit gewachsen ist. Die Anzahl Moleküle, um welche bei einer bestimmten Temperatur t_1 das Primärteilchen in der Zeiteinheit zunimmt, gibt die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Rekristallisationsvorganges bei der betreffenden Temperatur. Ihrem Wesen nach beruht ein solcher Wachstumsvorgang auf einem Transport der Moleküle von den kleineren zu den größeren

[20]) R. Jagitsch, Z. physik. Chem. Abt. A. **174**, 49 (1935).

[21]) P. P. Budnikoff und K. E. Krause, Kolloid-Z. **55**, 330 (1931).

[22]) G. F. Hüttig und F. Kölbl, 67. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 289 (1933).

Lehrbücher der Chemie und Pharmazie

Soeben erschien:

REMSEN-REIHLEN

Einleitung in das Studium der Chemie

NEU BEARBEITET UND NEU HERAUSGEGEBEN VON

Dr. Hans Reihlen

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN

***10.**, völlig neu bearbeitete Auflage*

XV, 324 SEITEN, MIT 59 ABBILDUNGEN UND 4 TAFELN (1939)

Preis in Leinen gebunden 10,— RM.

*

Dieses Lehrbuch, das nunmehr in der 10. Auflage vorliegt, gehört heute an vielen Hochschulen des In- und Auslandes zu dem Handwerkszeug des jungen Studierenden, der sich den Naturwissenschaften, der Medizin oder der Technik zuwendet und Chemie als Nebenfach betreiben muß. Die Vorzüge dieses Anfängerbuches liegen nach wie vor in der Klarheit und leichten Verständlichkeit der Ausführungen, die an Wissen wenig voraussetzen, in der ausführlichen Behandlung zahlreicher Rechenbeispiele, in der Hervorhebung des technisch Wichtigen. Ohne Zweifel wird auch die Neubearbeitung, in der auch den gewaltigen Fortschritten und besonderen Anforderungen der Technik in jüngster Zeit Rechnung getragen wird, die gleiche günstige Aufnahme finden, wie bisher. Die vorzugsweise Behandlung technischer Verfahren, wie sie im Rahmen des Vierjahresplanes Anwendung finden, wird dem Buch auch in den Kreisen der jungen Techniker und angehenden Ingenieure schnell Eingang verschaffen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Zu beziehen durch jede Buchhandlung!

August 1939

AUS DEM INHALT:

1. **Kapitel. Einleitung:** Chemische und physikalische Vorgänge — Energieformen und ihre Umwandlung — Gesetz von der Erhaltung der Energie — Maßeinheiten und Energiegrößen — Umrahmung der Energiegrößen — Wärme, Elektrizität und Licht als Ursache und Wirkung chemischer Vorgänge usw.
2. **Kapitel. Sauerstoff:** Sauerstoff-Vorkommen und Darstellung — Thermische Zersetzung — Chemisches Verhalten — Verbrennung und Oxydation usw.
3. **Kapitel. Wasserstoff:** Wasserstoff. Vorkommen und Darstellung — Wasserzersetzung — Einwirkung von Säuren auf Metalle — Gase. Allgemeines usw.
4. **Kapitel. Verbindungen von Wasserstoff und Sauerstoff:** Wasser. Vorkommen — Destillation — Umwandlung der Aggregatzustände — Dampfdruck und dynamisches Gleichgewicht — Verschiebung des Gleichgewichts durch Druck und Temperatur usw. — Übersättigte Lösungen — Allgemeines über Gleichgewichte. Gesetz vom kleinsten Zwang usw.
5. **Kapitel. Die Atomtheorie und der Sinn der chemischen Formeln:** Gesetz der konstanten Proportionen — Gesetz von der Erhaltung des Stoffes — Atom und Molekül, Atomtheorie — Gesetz der multiplen Proportionen usw.
6. **Kapitel. Chlor:** Chlor. Vorkommen und Darstellung — Eigenschaften und chemische Wirkungen des Chlors — Anlagerung, Substitution und Oxydation usw. — Gesetze von GAY-LUSSAC und AVOGADRO — Grammolekül usw.
7. **Kapitel. Säuren. Basen. Neutralisation. Maßanalyse. Salze. Wertigkeit:** Indikatoren auf Säuren und Basen — Neutralisation — Normallösungen, Maßanalyse usw. — Wanderung der Ionen — Elektrolytische Dissoziation — Ionengleichungen — Wertigkeit — Strukturformeln — Aufstellen von Reaktionsgleichungen.
8. **Kapitel. Luft. Stickstoff. Edelgase:** Luft — Atmung — Luftverflüssigung usw.
9. **Kapitel. Verbindungen von Stickstoff mit Wasserstoff und Chlor:** Ammoniak — Ammoniumsalze — Komplexe Verbindungen usw. — Stickstoffwasserstoffsäure.
10. **Kapitel. Sauerstoffsäuren und Oxyde des Stickstoffs.**
11. **Kapitel. Osmotischer Druck. Massenwirkungsgesetz:** Osmotischer Druck — Siedepunktserhöhung und Schmelzpunktserniedrigung — Massenwirkungsgesetz — Halbwertszeit usw.
12. **Kapitel. Kohlenstoff und seine Verbindungen mit Wasserstoff, Metallen und Stickstoff.**
13. **Kapitel. Oxyde des Kohlenstoffs. Flammen:** Kohlendioxyd — Kreislauf des Kohlenstoffs in der Natur — Carbonate — Hydrolyse — Kohlenoxyd usw.
14. **Kapitel. Einteilung der Elemente. Das periodische System.**
15. **Kapitel. Siebente Hauptgruppe. Die Halogene:** Halogene — Wasserstoff als Halogen — Vergleichende Betrachtung über die Halogene.
16. **Kapitel. Sechste Hauptgruppe:** Schwefel — Schwefelwasserstoff — Anwendung des Schwefelwasserstoffs in der qualitativen Analyse — Schwefeldioxyd, Schweflige Säure usw.
17. **Kapitel. Fünfte Hauptgruppe:** Phosphor — Phosphorwasserstoffe usw. — Arsen, Arsenwasserstoff usw. — Basische, saure und amphotere Oxyde — Abhängigkeit der Säurestärke von der Wertigkeit und der Stellung im periodischen System.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

18. **Kapitel. Die leichten Elemente der vierten Hauptgruppe, Silicium und Germanium, Anhang: Bor:** Silicium, Siliciumcarbid, Silicide usw.
19. **Kapitel. Die Metalle und ihre Einteilung:** Allgemeines — Leicht- u. Schwermetalle, unedle, halbedle und edle Metalle — Lösungsdruck und Spannungsreihe — Normalpotentiale.
20. **Kapitel. Erste Hauptgruppe:** Kalium, Abraumsalze — Kaliumchlorid usw.
21. **Kapitel. Zweite Hauptgruppe:** Calcium, Calciumsalze — Kalkbrennen usw.
22. **Kapitel. Radioaktivität und Atombau:** Radioaktive Erscheinungen — Radioaktive Strahlung — Atomzerfall — Verschiebungssätze, Isotopie usw. — Künstliche Atomumwandlung — Neutronen, künstliche radioaktive Elemente — Transurane, Zerplatzen des Urankerns — Bedeutung der Isotopie usw.
23. **Kapitel. Dritte Hauptgruppe (ohne Bor):** Aluminium — Aluminiumverbindungen — Aluminiumsilikate, Keramische Massen usw.
24. **Kapitel. Die Metalle der vierten Gruppe:** Zinn, Zinnlegierungen usw.
25. **Kapitel. Erste Nebengruppe:** Kupfer, Metallurgische Prozesse — Galvanische Niederschläge, Legierungen usw. — Komplexe Verbindungen.
26. **Kapitel. Zweite Nebengruppe:** Zink, Zinkverbindungen, Cadmium usw.
27. **Kapitel. Metalle der dritten bis siebenten Nebengruppe:** Dritte bis sechste Nebengruppe — Chrom — Galvanische Verchromung usw.
28. **Kapitel. Achte Nebengruppe:** Eisen, deutsche Eisenerze — Metallurgie des Eisens — Eisenverbindungen — Komplexe Eisencyanide usw.
29. **Kapitel. Zusammenfassung der wichtigsten Methoden zur Darstellung freier Elemente und einfacher Verbindungen:** Darstellung der Elemente — Darstellung und Eigenschaften der wichtigsten Verbindungen — Oxyde usw.
30. **Kapitel. Grundbegriffe der organischen Chemie:** Isomerie, Kohlenstoffkette, Grenzkohlenwasserstoffe — Ungesättigte Kohlenwasserstoffe usw.

Namen- und Sachverzeichnis.

*

Aus einigen Urteilen über das Lehrbuch:

An guten ein- und weiterführenden Lehrbüchern für Chemiker fehlt es nicht, wohl aber an solchen, die Studierenden der Nachbargebiete mit dem Grundsätzlichen und Wesentlichen der Chemie in ihren Hauptdisziplinen und deren auch für sie wichtigen Anwendungen bekannt machen. Diese Lücke auszufüllen, dazu scheint der Remsen-Reihlen berufen zu sein.

. . . Dies alles sind Wünsche, dem der Referent noch den seinen anschließt, daß dieses ausgezeichnete Lehrbuch, das nach Inhalt, Ausstattung und Preis eine wirkliche und willkommene Bereicherung unseres chemischen Büchermarktes darstellt, die ihm gebührende, weiteste Verbreitung finden möchte.

Zeitschrift für Elektrochemie

Das Lehrbuch von Remsen bewährte sich in der von Prof. Reihlen vor fünf Jahren zum erstenmal besorgten Neubearbeitung im Anfängerunterricht, besonders für diejenigen, die Chemie als Nebenfach hören, außerordentlich. Das Werk ist durch eine einfache, daher leicht verständliche und doch erschöpfende Darstellung aller wichtigen Probleme ausgezeichnet. Gerade dies ist aber bei einem für den Anfängerunterricht bestimmten Lehrbuch eine unbedingte Voraussetzung . . . Gerade nach der Neuordnung des Chemiestudiums wird das kurze Lehrbuch in der jetzigen Gestalt mit Nutzen für die Ausbildung der angehenden Chemiker herangezogen werden können. Es ist zu hoffen, daß die verdienstvolle Arbeit von Reihlen durch eine weite Verbreitung des Werkes belohnt wird. ***Kolloid-Zeitschrift***

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

LEHRBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VON

Dr. WOLFGANG LANGENBECK

o. Professor a. d. Universität Greifswald

XV, 537 Seiten mit 5 Abbildungen (1938). Preis geb. 15,— RM.

Aus dem Inhalt: Einführung: 1. Abgrenzung der organischen Chemie. — 2. Allgemeine Bedeutung der organischen Chemie. — 3. Isolierung, Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung organischer Verbindungen. — 4. Die Konstitution organischer Verbindungen. — 5. Das organisch-chemische Schrifttum. **Erstes Buch: Die einfachen organischen Verbindungen.** Aliphatische Verbindungen — Aromatische Verbindungen — Heterozyklische Verbindungen. **Zweites Buch: Spezielle Arbeitsgebiete.** Kohlehydrate — Eiweisstoffe — Isopren-Abkömmlinge — Farbstoffe — Alkaloide und andere stickstoffhaltige Naturstoffe — Katalyse in der organischen Chemie. — Namen- und Sachregister.

*

Hier finden Anfänger und Fortgeschrittene sowie alle jenen, die organische Chemie nur als Nebenfach betreiben, alles Wissenswerte und Wichtige in klarer und übersichtlicher Weise zusammengestellt . . . Gekrönt wird das Werk mit dem letzten Abschnitt über die Katalyse in der organischen Chemie. Dieses Gebiet der unbegrenzten Möglichkeiten, dem seit jeher im Haushalte der Natur und seit einer Spanne von Jahren nun auch in unserer modernen Großindustrie eine kaum zu erfassende Bedeutung zukommt, ist bisher meist zu nebensächlich behandelt worden. Es ist daher zu begrüßen, daß im „Zeitalter der Katalyse" unsere Studierenden schon frühzeitig mit diesem für die gesamte chemische Wissenschaft so bedeutungsvollen Gebiet vertraut gemacht werden.
Zusammenfassend muß mit Befriedigung festgestellt werden, daß das vorliegende Lehrbuch einen reichhaltigen Einblick in alle wichtigen Zweige der organischen Chemie gibt und aufs wärmste empfohlen zu werden verdient.
Kolloid-Zeitschrift

Die Zahl der kurzgefaßten Lehrbücher der organischen Chemie in deutscher Sprache ist nicht sehr groß. Das Erscheinen eines neuen Buches dieser Art ist um so mehr zu begrüßen, als der Verfasser damit eine didaktische Leistung besonderer Art vollbracht hat. . . . zeigt sich, daß hier eine völlig neuartige Einteilung und Aufbau gewählt worden sind, durch die diejenigen Stoffklassen und Probleme, die heute in der chemischen und zum großen Teil auch in der biochemischen Forschung im Vordergrund des Interesses stehen, in ausführlicherer Weise behandelt werden konnten. Der Ref. wüßte kein anderes Lehrbuch der organischen Chemie, dessen Studium dem Medizinstudenten mehr zu empfehlen wäre.
Berichte über die gesamte Biologie. Abt. B.

In diesem Lehrbuch ist der Stoff der organischen Chemie in neuer und sehr glücklicher Weise geordnet . . . Überhaupt gewinnt man den Eindruck, daß der Verf. bei der Auswahl des Stoffes darauf bedacht war, den gegenwärtigen Bedürfnissen gerecht zu werden, auch hinsichtlich der Rohstoffe und Ersatzstoffe. Es gibt wenig Lehrbücher, die so klar und anregend geschrieben sind.
Klinische Wochenschrift

In der klaren Erkenntnis, daß die Katalyse nicht ein Arbeitsgebiet von vielen ist, sondern die gemeinsame Richtung fast der gesamten modernen Forschung in der organischen Chemie, widmet der Verfasser diesem Thema sehr viel mehr Aufmerksamkeit, als es bisher in Lehrbüchern der Fall war . . . darf als pädagogisch vorbildlich angesprochen werden. Sie ist leicht verständlich, aber nicht flach; sie ist kurz, prägnant und flüssig. Für den Chemiker und chemisch interessierten Mediziner, für den Pharmazeuten und Biologen ist dieses neuzeitliche Lehrbuch eine wirkliche Grundlage für ein gediegenes und festes Wissen. Ein weiterer Vorzug des Werkes dürfte es sein, daß es die Belange der Praxis berücksichtigt. Damit gewinnt das Buch ohne Zweifel auch Wert für den im Laboratorium wirkenden Chemiker.
Wiener Pharmazeutische Wochenschrift

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF DRESDEN UND LEIPZIG

KURZES LEHRBUCH DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE

VON

o. PROF. DR. HERMANN ULICH

Direktor des Instituts für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

unter Mitarbeit von

Dr. K. CRUSE,

Assistent am Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

XVI, 315 Seiten mit 79 Abbildungen (1938). Preis geb. 12,— RM.

Aus dem Inhalt: Eigenschaften der stofflichen Zustände: Ideale Gase — Feste Körper — Nichtideale Gase und Flüssigkeiten — Lösungen — Grenzflächen. **Chemische Energetik und Gleichgewichtslehre:** Das chemische Gleichgewicht — Energetik chemischer Reaktionen — Homogene Gasgleichgewichte — Heterogene Gasgleichgewichte — Das Phasengesetz — Lösungsgleichgewichte — Elektrolytgleichgewichte — Elektromotorische Kräfte — Elektrolyse — Photochemie. **Chemische Kinetik:** Reaktionsablauf in homogenen Systemen — Reaktionsablauf in heterogenen Systemen — Leitfähigkeit und Ionenwanderung — Hemmungserscheinungen bei Elektrodenvorgängen. **Chemische Kräfte und Aufbau der Materie:** Der Atomkern — Die Atomhülle — Die polare Bindung — Die unpolare Bindung — Zwischenmolekulare Kräfte — Anhang — Namen- und Sachverzeichnis.

*

Über den Inhalt selbst kann man sagen, daß er in wirklich klaren Erläuterungen dem Studierenden die Grundlagen des Gebietes vermittelt. In einer ganzen Reihe von Fällen werden die Erläuterungen durch feinsinnige Vergleiche erleichtert. . . . Bei aller Kürze bietet das Büchlein sehr viel, dabei ist Neues und Neuestes nicht vernachlässigt. Manches Überholte oder in den Hintergrund Getretene konnte ohne Schaden weggelassen werden. Der Student, der den Inhalt dieses Bändchens beherrscht, wird getrost ins Examen gehen können.

Zeitschr. f. Elektrochemie und angew. physikal. Chemie

Ulichs Schrift berücksichtigt tatsächlich den gesamten Bereich der physikalischen Chemie. Die Darstellung ist außerordentlich klar und von einer geradezu körperhaften Eindringlichkeit. Sie ist dazu angetan, der „Energieschwelle", die bei manchen Chemikern und vielen Biologen vor der physikalischen Chemie steht, ihre Schrecken zu nehmen. Außer der Behandlung der wissenschaftlichen Grundlagen der allgemeinen Chemie werden ständig ihre Anwendungen erörtert. Daneben ist durch zahlreiche biographische Hinweise die Forschung auf die Leistung der Persönlichkeit zurückgeführt. Das Werk von Ulich bringt nicht nur dem Lernenden Gewinn, sondern auch dem, der dieses Gebiet lehrend und forschend verträt . . . Das Buch ist das Werk eines Chemikers, der seine Erfahrungen als Lehrer und Forscher allenthalben bewährte. Es wird daher jedem Nutzen bringen, der sich seiner bedient.

Kolloid-Zeitschrift

Ulich hat sich bereits in früheren Werken als Meister klarer, präziser und bei aller Kürze anschaulicher Darstellung erwiesen. Diese Fähigkeit ist dem vorliegenden Buch in vollem Umfange zustatten gekommen. Allenthalben wird die wissenschaftliche Grundlage in den Vordergrund gestellt, überall wird aber auch auf ihre Bedeutung für gegenwärtige und künftige technische Anwendungen hingewiesen. Kurze lebensgeschichtliche Vermerke weisen eindringlich darauf hin, daß nicht nur Geräte und Gedanken eine Wissenschaft bestimmen, sondern vor allen Dingen Menschen. Das Buch gehört unter die besten Werke, die von Lehrern u. Forschern für Lernende geschrieben wurden.

VDI-Zeitschrift

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Anorganisch-chemisches Praktikum.

Für Studierende der Chemie und anderer naturwissenschaftlicher Fächer. Von Dr. **Wilhelm Manchot,** Geh. Reg.-Rat, ord. Professor und Leiter des anorganischen Instituts der Technischen Hochschule München, ord. Mitglied der Bayer. Akademie der Wissenschaften in München. VIII, 103 S., mit 15 Abb. (1935). 4,30 RM.

Das vorliegende Buch will in erster Linie ein Experimentierbuch für Anfänger sein und erreicht diesen Zweck dank der reichen Unterrichtserfahrung des Autors in einem sehr erfreulichen Ausmaße ... Die Anordnung des Stoffes weicht von der sonst üblichen beträchtlich ab; sie stellt einen brauchbaren Mittelweg dar zwischen einer Einführung in die Chemie auf der Basis der chemischen Analyse und einer solchen auf der Basis der üblichen anorganischen Systematik ... Im übrigen sind in dem Buche die experimentellen Angaben mit sachgemäßen theoretischen Erläuterungen versehen. Das auch im Preise sehr wohlfeile Buch kann den Studierenden als Lehrbehelf bestens empfohlen werden.
Mikrochemie

Grundlinien der Anorganischen Chemie.

Von **Wilhelm Ostwald. 5.** Aufl. XXIV, 860 S., mit 132 Figuren im Text (1922). Geb. 11,— RM

Der Kenner schätzt das Buch des bekannten Chemiepädagogen als eine der besten Erscheinungen in der chemischen Literatur, und dem Nichtkenner bietet der Name des Verfassers schon eine Gewähr, bei der Anschaffung einen guten Griff zu tun.
Apotheker-Zeitung

Anorganische Chemie.

Von Dr. **Robert Schwarz,** Professor der anorganischen und analytischen Chemie an der Universität Königsberg i. Pr. (*Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 16.*) XII, 139 S. (1927). 6,— RM., geb. 7,20 RM.

Das Werk behandelt die Fortschritte der Anorganischen Chemie seit etwa 1914 ... Bei aller Knappheit der Sprache ist der Bericht klar und kritisch abgefaßt und läßt keine wichtigen Arbeiten dieses Gebietes vermissen. Es ist vor allem ein ausgezeichneter Führer zur Originalliteratur; ein ausführliches Personen- und Sachverzeichnis ermöglicht rascheste Orientierung.
Physikalische Zeitschrift

Chemische Unterrichtsversuche.

Ausgewählte Beispiele für den Gebrauch an Hochschulen und höheren Lehranstalten. Von Prof. Dr. **H. Rheinboldt,** Bonn, mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. **Paul Pfeiffer,** Bonn. XX, 326 S., mit 112 Abb. (1934). Geb. 10,— RM.

... Dieses jedem Chemielehrer wertvolle Werk kann in keiner Bücherei mehr entbehrt werden.
Württemb. Schulwarte

Organische Chemie.

Von Dr. **R. Pummerer,** ord. Prof. a. d. Univ. Erlangen. **2.,** vermehrte und verbesserte Auflage (Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 3) (1923). XII, 210 S. 4,— RM., geb. 5,20 RM.

Grundlagen der allgemeinen Chemie.

Von Professor Dr. **C. A. Rojahn.** (*Sonderdruck aus Autenrieth-Rojahn: Qualitative chemische Analyse, 3. Aufl.*) IV, 69 Seiten. 6 Abbildungen. (1934.) Preis 3,— RM.

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Eine Einführung in die mod. Kolloidchemie

mit bes. Berücksichtigung ihrer Anwendungen.

Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig. **11.,** unveränderte Auflage. XVI, 325 S., mit 43 Abb. und 7 Tafeln (1937). Kart. 10,80 RM.

INHALT: I. Die Grunderscheinungen des kolloiden Zustandes, Kolloide als disperse Systeme. Die Herstellungsmethoden kolloider Lösungen. — II. Systematik der Kolloide. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide in ihrer Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad. — III. Die Zustandsänderungen der Kolloide. — IV. Die wissenschaftlichen Anwendungen der Kolloidchemie. — V. Die technischen und praktischen Anwendungen der Kolloidchemie.

Grundriß der Kolloidchemie. I. Hälfte.

Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig. **8.** und **9.** Tausend. VI, 329 S., mit 60 Abb. im Text und auf 6 Tafeln (1923). Broschiert 7,20 RM.

Kleines Praktikum der Kolloidchemie.

Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig. Mitbearbeitet von Dr. **Paul Wolski** und Dr. **A. Kuhn. 8.** Aufl. XII, 174 S., mit 21 Abb. (1935). Kart. 3,60 RM.

Kolloidik.

Eine Einführung in die Probleme der modernen Kolloidwissenschaft.

Von Privatdozent Dr. **A. von Buzágh,** Adjunkt am II. chemischen Institut der Universität Budapest. XII, 323 S., mit 68 Abb. und 18 Tab. (1936). 15,— RM., geb. 16,50 RM.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Grundzüge der theoretischen und angewandten Elektrochemie.

Von Dr. **Georg Grube,** ord. Professor u. Vorstand des Laboratoriums für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Stuttgart. **2.,** völlig umgearbeitete und erweiterte Aufl. XII, 495 S., mit 165 Abb. (1930). 23,— RM., geb. 25,— RM.

Das flott geschriebene Buch bringt in gedrängter Form eine große Fülle von Einzelheiten aus dem Gebiete der Elektrochemie; es kann als ein ausgezeichnetes Lehrbuch nur empfohlen werden.
Die Chem. Industrie

Elektrochemisches Praktikum.

Von Prof. Dr. **Erich Müller,** Direktor des Labor. für Elektrochemie und physikal. Chemie an der Technischen Hochschule Dresden. **4.,** vermehrte und verbesserte Auflage. XVI, 264 S., mit 88 Abb. und 33 Schaltungsskizzen (1924). Geb. 9,— RM.

Grundriß der Allgemeinen Chemie.

Von **Wilhelm Ostwald. 7.** umgearbeitete Auflage. XVI, 647 S., mit 69 Abb. (1923). 6,30 RM. geb. 8,— RM.

Grundlagen der Photochemie.

Von Dr. **K. F. Bonhoeffer,** ord. Professor und Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Frankfurt a. M. und Dr. **P. Harteck,** Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem, Priv.-Doz. für Chemie an der Universität Berlin. (*„Die chemische Reaktion", Band 1.)* VIII, 295 S., mit 73 Abb. und 30 Tabellen (1933). 24,— RM., geb. 25,— RM.

Wie klar und leicht verständlich hier alles ist, das geht schon aus der Einleitung über das photochemische Äquivalentgesetz und über die Primärreaktion hervor. Auch der ältere Chemiker, welcher der Literatur nicht immer nachgefolgt ist, kann dieses Buch mit Nutzen lesen.
(Chemiker-Zeitung)

Chemische Thermodynamik.

Einführung in die Lehre von den chem. Affinitäten und Gleichgewichten.

Von Dr. **Hermann Ulich,** Professor an der Technischen Hochschule Aachen. XVI, 353 S., mit 30 Abb. (1930). 16,50 RM., geb. 18,— RM.

Das vorliegende Lehrbuch unterscheidet sich in Aufbau und Systematik ganz erheblich von allen Vorgängern. Es ist ein Werk, dessen Studium für alle diejenigen, die dieses Buch wirklich erarbeiten, von ganz bedeutendem Nutzen sein wird. Die vorbildlich klare Darstellung und Anordnung des Stoffes und die geschickt eingefügten Zusammenfassungen und Zahlenbeispiele machen das Lesen zu einem hohen Genuß.
Zeitschrift für Elektrochemie

Einführung in die organisch-präparative Pharmazeut. Chemie.

Mit einem Anhang: **Einführung in die chemische Arzneimittelanalyse.** Von Prof. Dr. **K. Winterfeld,** Direktor d. Pharmazeutischen Instituts der Universität Freiburg i. Br. VIII, 272 S., mit 65 Abb. im Text. (1937). 9,80 RM., geb. 11,— RM.

Ein Buch über präparative Chemie für den Pharmazeuten, wie die vorliegende Arbeit Winterfelds, wird sich viele Freunde erwerben. Nicht nur die Fülle des gebrachten Stoffes, sondern vor allem sein Gehalt und seine Darbietung sind dafür verantwortlich zu machen . . . Sehr glücklich ist Winterfelds Darstellung der Kolloidchemie . . . Das gut ausgestattete Buch kann warm empfohlen werden. ***Süddeutsche Apotheker-Zeitung***

Kurze Einführung in die Galenische Pharmazie. Unter besonderer Berücksichtigung des Deutschen Arzneibuches. Von Dr. Hans Wojahn,

Dozent für pharmazeutische Chemie an der Universität Kiel. VIII, 185 Seiten, mit 6 Abbildungen im Text. (1938). Preis gebunden 10,— RM.

Wesen und Bedeutung der galenischen Pharmazie, ihre Aufgaben für die Zukunft bilden die Einleitung zu Wojahns durchaus beachtenswertem Buch, das der galenischen Pharmazie neue Wege der Forschung zeigt neben Beibehaltung des alterprobten Guten . . . Mit seiner kurzen Einführung in die Galenische Pharmazie hat H. Wojahn dem deutschen Apothekerstand ein wertvolles Hilfsmittel für Defektur und Rezeptur übergeben, dessen Anschaffung empfohlen werden kann. Jeder, der Wojahns Buch mit Interesse und Eifer durcharbeitet, wird Genuß und Gewinn davon haben.
Deutsche Apotheker-Zeitung

Leitfaden für den pharmazeutischen Unterricht. Von Dr. **Conrad Stich,** Apotheker und Nahrungsmittelchemiker, Leipzig. **2.,** vollständig umgearbeitete und erweiterte Auflage. VIII, 132 Seiten. (1935). Preis 4,50 RM.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Autenrieth-Rojahn: Quantitative chemische Analyse.

Maßanalyse, Gewichtsanalyse, Kolorimetrie und Untersuchungen aus dem Gebiet der angewandten Chemie, einschließlich der maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches, zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien. Von Dr. **C. A. Rojahn †,** weil. o. Prof. der Pharmazeutischen Chemie und Nahrungsmittelchemie in Halle a. S. Durchgesehen von o. Prof. Dr. **O. Keller,** Direktor der Anstalt für Pharmazie u. Lebensmittelchemie der Universität Jena. **6.,** verbesserte Auflage. XV, 256 Seiten, mit 14 Abbildungen. (1939). Preis geb. 11,— RM.

Der Berichterstatter kann auch bei dieser sechsten Auflage sein bereits früher abgegebenes Urteil wiederholen: Das Werk ist ein unentbehrliches Handwerkszeug in den chemischen und pharmazeutischen Laboratorien, das über die im Untertitel erwähnten Gebiete kurze und klar verständliche Auskunft gibt. Die präzise Darstellungsweise, die das Wesentliche scharf hervorhebt und unnötigen Ballast beiseite läßt, ist auch dieser Neuauflage eigen. Gegenüber früher sind einige Streichungen und Kürzungen vorgenommen worden, andererseits wurden manche neue Vorschriften eingefügt.
Chemiker-Zeitung

Autenrieth-Rojahn: Qualitative chemische Analyse.

nebst Abriß der Grundlagen der allgemeinen Chemie. Zum Gebrauche in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien. 3., völlig umgearbeitete Auflage von Dr. **C. A. Rojahn,** weil. ord. Professor der pharmazeutischen Chemie und Nahrungsmittelchemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. VI, 233 Seiten. Mit 12 Abbildungen. (1935). Preis geb. 10,— RM.

Das weitverbreitete Autenrieth'sche Analysenbuch liegt hier in einer völlig neubearbeiteten Auflage vor. Professor Rojahn hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, das Buch völlig umzugestalten. Als neu und besonders ist der Anhang zu werten, der einen kurzen Abriß über die Grundlagen der theoretischen Chemie bringt. Hier ist schlagwortartig alles zusammengedrängt, was der Anfänger von den Grundlagen der theoretischen Chemie wissen sollte ... Dem so gestalteten Buch wird eine dankbare Aufnahme in pharmazeutischen und chemischen Laboratorien gewiß sein. *Archiv der Pharmazie*

Einleitung in die chemische Analyse. Von Prof. Dr. L. Medicus. 4 Bde.

Band I: Qualitative Analyse. 22. und 23., verbesserte Auflage. Bearbeitet von Dr. K. Richter. X, 135 Seiten. Mit 3 Abbildungen. (1931). Preis kart. 5,— RM.
Band II: Maßanalyse. 11., verbesserte und vermehrte Auflage. Bearbeitet von Dr. Paul F. Schmidt. XII, 219 Seiten. Mit 7 Abbildungen. (1922). Preis kart. 3,60 RM.
Band III: Gewichtsanalyse. 7., verbesserte Auflage. Durchgesehen von Dr. Paul F. Schmidt. VIII, 228 Seiten. Mit 8 Abbildungen. (1922). Preis kart. 3,60 RM.
Band IV: Technisch-chemische Analyse. 3., vollständig umgearbeitete Auflage. Bearbeitet von Dr. H. Töpelmann. XII, 172 Seiten. Mit 23 Abbildungen. (1931). Preis kart. 6,— RM.

Die Bände der von Medicus begründeten „Einleitung in die chemische Analyse" erfreuen sich seit Jahrzehnten großer Beliebtheit und haben schon weiteste Verbreitung gefunden. In ihnen findet der Studierende alles, was er unbedingt über die chemische Analyse wissen muß. Darüber hinaus dürfte auch der ältere Chemiker das Werk mit größtem Nutzen zu Rate ziehen.

Die wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie.

Von **Wilhelm Ostwald. 7.** Auflage. XII, 238 S., mit 3 Figuren im Text. (1920). Preis kart. 4,50 RM.

In der Tat wird dieses Werk allen Anforderungen, die an ein gutes Lehr- und Handbuch zu stellen sind, in jeder Hinsicht gerecht, nicht nur hinsichtlich des reichen Materials und der ausgezeichneten Form seiner Darstellung, sondern auch bezüglich des Preises. *Österreichische Chemiker-Zeitung*

Quantitative Analyse. Von Geh. Bergrat Prof. Dr. Otto Brunck, Bergakademie Freiberg. VIII, 223 Seiten. Mit 8 Abb. (1936). Preis geb. 9,— RM.

Das Buch ist eine vorzügliche Anleitung für die Studierenden der Chemie, die sie ganz im Sinne Clemens Winklers erzieht. Für den erfahrenen Analytiker ist es ein Genuß, das Buch zu lesen. Er wird es auch bei seiner praktischen Arbeit häufig mit Vorteil heranziehen. *Ztschr. f. analytische Chemie*

Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse.

Von Prof. Dr. **Erich Müller,** Direktor des Labor. für Elektrochemie und physikal. Chemie an der Technischen Hochschule Dresden. 5., verbesserte und vermehrte Auflage. XX, 276 S., mit 92 Abb. (1932). 14,50 RM., geb. 16,— RM.

Anleitung für das Praktikum in der Gewichtsanalyse. Von Professor Dr. R. Weinland. 3., vermehrte und verbesserte Auflage. VIII, 132 Seiten. Mit 3 Abbildungen. (1925). Preis 5,40 RM.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Druck von A. Heine GmbH., Gräfenhainichen

Primärteilchen durch deren Kristallgitter oder über deren Oberfläche hinweg — also auf einem typischen Diffusionsvorgang. Bei gleichbleibenden Umständen steigt die Diffusionsgeschwindigkeit proportional der Temperatur an. Im besten Einklang hiermit entnimmt man den Ergebnissen von Fricke und Mitarbeitern, daß nach einer konstanten Zeit die Masse der gebildeten Primärteilchen proportional der Herstellungstemperatur (t_1) ist (Fig. 9, Kurve j). Ergänzt man diese an der Reihe mit $\tau_1 = 6$ Stunden (= 21600 Sekunden) angestellten Beobachtungen mit denjenigen, welche an dem Präparat mit $\tau_1 = 2$ Stunden (= 7200 Sekunden) gemacht wurden, so hat man bei T (abs) = 600 + 273 = 873° (abs) die Wertpaare $N = 465$, $\tau_1 = 7200$ und $N' = 827$, $\tau'_1 = 21600$, woraus sich in der für Diffusionsvorgänge zuständigen Gleichung $dN/dt_1 = kT$ das k mit $2{,}88 \cdot 10^{-5}$ ergibt. Mit Hilfe dieser Konstanten läßt sich beispielsweise auch bei T = 800 + 273 = 1073 (abs) beobachteten Wertpaar $t_1 = 21600$ Sekunden (= 6 Stunden) und $N = 1687$ für die gleiche Temperatur von 800° C für das in $\tau_1 = 7200$ Sekunden (= 2 Stunden) hergestellte Präparat eine Masse der einzelnen Primärteilchen im Betrage von $N = 1242$ voraussehen. Dieser für $\tau_2 = 2$ Stunden für 800° C berechnete Wert ist in der Fig. 9 mit dem für $\tau_2 = 2$ Stunden bei 600° C beobachteten Wert als Gerade j' verbunden (bezüglich des Temperaturinkrements dieser Vorgänge vgl. Abschnitt 11). Allgemein haben uns die röntgenspektroskopischen Untersuchungsmethoden von Fricke und Mitarbeitern eine Methodik in die Hand gegeben, welche es gestattet, auch innerhalb von Pulvern, deren Alterung lediglich in einer Vergrößerung der Primärteilchen besteht, die Konstanten der Selbstdiffusion und die Rekristallisationsgeschwindigkeit in dem bei chemischen Reaktionen üblichen Maß festzustellen.

Die in bezug auf das Wachstum der Primärteilchen in dem Gebiete von $t_1 = 500$ bis 800° beobachteten (und wahrscheinlich darüber hinaus bis zu dem Beginn einer Umwandlung in α-Al_2O_3 zuständigen) weitgehenden komplikationsfreien Gesetzmäßigkeiten können gleichfalls nicht zur Deutung irgendwelcher Wendepunkte von Eigenschaftskurven in diesem Temperaturgebiete herangezogen werden; qualitativ gilt das gleiche bezüglich der Veränderungen in der Sekundärstruktur (Fig. 9, Kurve i).

Bemerkenswert ist es, daß das γ-Al_2O_3 bereits bei 500° (und vielleicht sogar bei noch tieferen Temperaturen) eine „merkliche", zu Rekristallisationen (Kornvergrößerungen) führende Selbstdiffusion hat. Ob es sich hierbei um eine Diffusion innerhalb des Kristallgitters oder vorwiegend nur um eine Diffusion in den Kristalloberflächen handelt, welche dank der ungewöhnlich großen Oberflächenentwicklung doch die beobachteten starken Wachstumseffekte hervorrufen, kann einstweilen nicht entschieden werden. Jedenfalls war es von vornherein zu erwarten, daß das γ-Al_2O_3, welches einen größeren Gehalt an gesamter und freier Energie als das α-Al_2O_3 hat, auch alle seine Platzwechselvorgänge bei tieferen Temperaturen als das α-Al_2O_3 beginnen läßt. Für das α-Al_2O_3 setzt die merkliche Diffusion in der Oberfläche bei etwa 220° C und innerhalb des Kristallgitters bei etwa 850° ein (Abschnitt 12). Erst kurz oberhalb dieser Temperatur beginnt auch die Umwandlung des γ-Al_2O_3 in α-Al_2O_3 (Abschnitt 3). Obgleich die Diffusionsvorgänge innerhalb des in allen Temperaturgebieten instabilen γ-Al_2O_3 schon bei viel tieferen Temperaturen ausreichend wären, um in verhältnismäßig kurzer Zeit eine Überführung in die stabile Anordnung des α-Al_2O_3 zu bewerkstelligen, erreicht dieser Vorgang erst dann eine merkliche Geschwindigkeit, wenn auch die Platzwechselvorgänge in dem entstehenden α-Al_2O_3 in merklichem Ausmaße einsetzen. Die Temperatur, bei welcher sich praktisch die Umwandlung vollzieht, wird also hier durch die Temperatur bestimmt, bei welcher die Platzwechselvorgänge in der sich bildenden Phase merklich beginnen.

16. Die Veränderungen an den Kristalloberflächen im Verlaufe der Umwandlung γ-$Al_2O_3 \cdot xH_2O \rightarrow \gamma$-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$.

Während die im vorigen Abschnitt behandelten Veränderungen des Kristallinnern innerhalb weiter Temperaturgebiete einfache, ungestörte Gesetzmäßigkeiten aufweisen, welche zu einer vertiefteren exakten Behandlung verlocken, trifft ungefähr das Gegenteil für die Veränderungen in der Kristalloberfläche zu. So zeigt das Emanationsvermögen (Fig. 9, Kurve k), das sicher nur den Werdegang irgendeiner Oberfläche wiedergibt, einen recht komplizierten Verlauf, innerhalb dessen namentlich der die Modifikationsumwandlung kennzeichnende Berg (Hedvallsches Prinzip) mit dem bei etwa $t_1 = 1080°$ liegenden Gipfel auffällt.

Welche Vorgänge innerhalb des Alterungs- und Umwandlungsverlaufes werden durch die Beobachtung der „Lösbarkeiten" erfaßt? Der

Fig. 7 (unteres Feld) entnehmen wir, daß dort die vergleichsweisen Lösbarkeiten eines gepulverten α-Al_2O_3 plötzlich um mehr als ein Drittel ihres Wertes gefallen sind, als die Temperatur der Vorerhitzung etwa den Wert $t_1 = 220^0$ überschritt. Da bei dem α-Al_2O_3 in diesem niedrigen Temperaturgebiet sicher keine nennenswerten Vorgänge in dem Kristallinnern zu gewärtigen sind, hingegen eine Rekristallisation (Ausheilung) der durch Zerreiben entstandenen Oberfläche sehr glaubhaft gemacht wurde (Abschnitt 12), so wird man hier die Ursache der plötzlichen Veränderung der Lösbarkeiten in einem reinen, das Kristallinnere nicht tangierenden Oberflächenvorgang erblicken. Es ist sicher, daß die Lösbarkeit von der Beschaffenheit des durch die Flüssigkeit aufzuzehrenden Kristallgitters abhängt; aber sicher ist es auch, daß die Lösbarkeit ebensosehr abhängig ist von der Beschaffenheit der Oberfläche, welche der Flüssigkeit das Eintreten in das Innere leichter oder schwerer machen kann („Passivität" bzw. „Aktivität" der Oberfläche).

In dem Gebiete von $t_1 = 600$ bis nahezu 950^0 zeigen die Lösbarkeiten deutliche Schwankungen bei einer nicht immer ganz befriedigenden Reproduzierbarkeit. Daß dies keineswegs an der Methodik liegt, zeigt die strenge Gesetzmäßigkeit und Reproduzierbarkeit der an den höher erhitzten Präparaten beobachteten Lösbarkeiten (vgl. z. B. Fig. 5 die Präparate mit $t_1 = 1000$ und 1100^0 oder Fig. 8 den Pyrosulfataufschluß des Präparates mit $t_1 = 1000^0$ u. a. m.). Dort, wo solche Schwankungen in den Lösbarkeiten beobachtet werden, liegen diese in Gebieten, wo Größe, Qualität und Wassergehalt der Oberfläche noch sehr veränderbar ist und selbstverständlich von Unterschieden in den äußeren Umständen abhängiger sein wird als das Kristallinnere.

Unabhängig von diesen Unsicherheiten wird ein Maximum oder zumindest ein „verdecktes" Maximum (= Maximum I) der Lösbarkeiten bei den etwa bei $t_1 = 850^0$ hergestellten Präparaten beobachtet. (Vgl. Fig. 9, Kurven d, c, a, b, Fig. 8 mittleres und unterstes Feld, Fig. 5 unteres Feld; in Fig. 9 kann die von Biltz und Mitarbeitern herrührende Kurve l und die von Budnikoff und Krause herrührende Kurve m nicht herangezogen werden, da sie in dem betrachteten Temperaturgebiet mit keiner genügenden Anzahl von Punkten belegt ist.)

Noch charakteristischer ist die immer in der Gegend von $t_1 = 950^0$ beobachtete Verzögerung des Lösbarkeitsabfalles, also eines verdeckten Maximums (= Maximum II), das sich z. B. bei dem Pyrosulfataufschluß (Fig. 8) sogar als richtiges Maximum gibt (vgl. dieselben Körper wie vorhin, einschließlich derjenigen von Budnikoff und Krause).

Das Auftreten des Maximums II kann eindeutig erklärt werden: Es wird dort beobachtet, wo die Röntgenaufnahmen die im vollen Ausmaße stattfindende Umwandlung γ-$Al_2O_3 \rightarrow$ α-Al_2O_3 und das Emanationsvermögen ein Maximum der Oberfläche anzeigt. Die Hedvall'sche Steigerung der Reaktivität infolge der Modifikationsumwandlung prägt sich auch in den Lösbarkeiten aus.

Weniger sicher ist das Maximum I zu deuten. Wir neigen zu der Ansicht, daß der das Maximum II bedingenden Umgruppierung des gesamten Kristallaggregates bei etwas tieferen Temperaturen eine ähnliche, aber nur die Oberflächen ergreifende Umgruppierung vorgelagert ist[23]).

Da es bei den Versuchen von Starke[24]) sehr wahrscheinlich gemacht wurde, daß die Adsorption von Blei-Ionen an der Oberfläche der Primärteilchen erfolgt, so ist aus den gleichen Gründen anzunehmen, daß auch bei unseren Lösbarkeitsversuchen der Säureangriff an der Oberfläche der Primärteilchen erfolgte. Ob die gesetzmäßige Abhängigkeit der lösbaren Menge von der Größe der Einwaage (Abschnitt 8) durch das Vorhandensein verschieden großer und damit verschieden lösbarer Primärteilchen bedingt ist, oder ob die Lösbarkeit etwa aus kinetischen Gründen proportional der Größe der jeweils in der Einwaage vorhandenen Oberfläche ist, die sich allenfalls im Verlaufe des Lösungsvorganges passiviert, kann einstweilen nicht entschieden werden.

17. Eigenschaften der im Chlorwasserstoffstrom hergestellten Präparatenreihen.

Es wurden zwei Präparatenreihen VIII bzw. IX hergestellt, welche sich von den Präparatenreihen III bzw. VII (vgl. Abschnitt 2) nur dadurch unterschieden, daß die Vorerhitzung auf die Temperatur $= t_1$ nicht an der Luft, sondern in einem trockenen HCl-Gasstrom erfolgte.

[23]) Auch J. A. Hedvall und L. Leffler, Z. anorg. allg. Chem. **234**, 235 (1937) unterscheiden in dem Temperaturintervall von 800^0 bis 1000^0 zwei Vorerhitzungstemperaturen des Al_2O_3, die eine starke Erhöhung der Umsetzungsintensitäten für die Spinellbildung herbeiführen.

[24]) K. Starke, Z. physik. Chem. Abt. B. **37**, 81 (1937).

Die Röntgenogramme dieser Präparatenreihen zeigten schon bei $t_1 = 800^0$ neben den Linien des γ-Al_2O_3 andeutungsweise die Linien des α-Al_2O_3 (was bei den an der Luft erhitzten Präparaten erst bei den in gleicher Weise auf 950° gehaltenen Präparaten der Fall ist; vgl. Abschnitt 3) und bei dem Präparat $t_1 = 850^0$ waren die Linien beider Modifikationen ungefähr gleich intensiv (bei den lufterhitzten Präparaten erst bei etwa 1000°). Die Anwesenheit des HCl in der Gasphase beschleunigt (katalysiert) sehr stark die Bildung des α-Al_2O_3 („Mineralisatorwirkung").

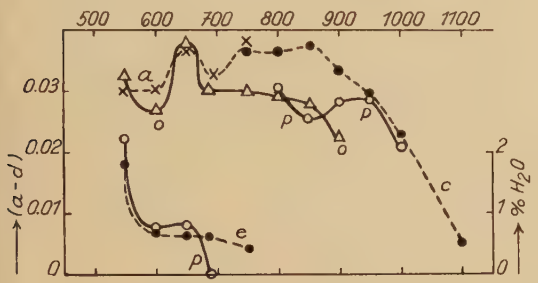


Fig. 10. Lösbarkeit und Glühverlust der im HCl-Gasstrom erhitzten Präparatenreihen.

Die in der gleichen Weise wie bei den Kurven a) und c) der Fig. 9 festgestellte Abhängigkeit von der Temperatur der Vorerhitzung ist in der Fig. 10 (linke Ordinate) durch die voll ausgezogenen Kurven o (Präparatenreihe IX) und p (Präparatenreihe VIII) dargestellt. In der Fig. 10 sind für Vergleichszwecke die für die gleichen, jedoch an der Luft vorerhitzten Präparate zuständigen Kurven a) und c) der Fig. 9 gestrichelt eingezeichnet. In der gleichen Weise wie in der Fig. 9 die Kurve e (gestrichelt auch in Fig. 10 gezeichnet) die Glühverluste der Präparate der Reihe VII wiedergibt, zeigt in der Fig. 10 (rechte Ordinate) die voll ausgezogene Kurve r die Glühverluste für die Präparatenreihe IX an. Die Präparate der Reihe IX enthalten geringe Mengen adsorbiertes HCl, welche bei dem Präparat mit $t_1 = 650^0$ am größten waren, etwas geringer bei $t_1 = 550^0$, noch geringer bei $t_1 = 600$, 685 und 750° und fast kaum nachweisbar bei $t_1 = 800^0$.

Die im Chlorwasserstoffgas und die an der Luft erhitzten Präparate zeigen in dem Gebiete $t_1 = 550$ bis 650^0 sowohl in bezug auf die Lösbarkeiten (Fig. 10, Kurven o und a) wie auch in bezug auf ihren Wassergehalt (Kurven r und e) den gleichen Verlauf. Von etwa 670° aufwärts verlieren die im Chlorwasserstoffstrom hergestellten Präparate ihren Wassergehalt vollständig und zeigen schon bei 685° so geringe Lösbarkeiten, wie sie bei den an der Luft erhitzten Präparaten erst bei etwa $t_1 = 950^0$ beobachtet werden; dies steht im Einklang mit dem Röntgenbefund. Zwischen 685 und 950° zeigen die Lösbarkeiten der im Chlorwasserstoffstrom dargestellten Präparate zwar die zu erwartenden typischen Schwankungen (vgl. Abschnitt 16), halten sich aber im wesentlichen auf der gleichen Höhe; der übereinstimmende Verlauf der vergleichbaren Kurven p und c von 950° aufwärts läßt in diesem Gebiet keinen Einfluß der Gasphase erkennen. Dieser Sachverhalt (und analoge Beobachtungen bei der Entwässerung von Kaolinen) legen die Vermutung nahe, daß das Chlorwasserstoffgas nur die Auflockerung des γ-Al_2O_3-Gitters, nicht aber die darauf folgende Stabilisierung des α-Al_2O_3-Gitters begünstigt („Ebbe-Flut-Effekt").

18. Eigenschaften der in anderen Gasströmen hergestellten Präparatereihen.

In dem vorigen Abschnitt 17 konnte festgestellt werden, daß der Einfluß, welchen eine Chlorwasserstoffatmosphäre (= „Fremdgas") für den Übergang von γ-Al_2O_3 in α-Al_2O_3 hat, sich bei gewissen Reaktionstemperaturen (so z. B. bei $t_1 = 850^0$) unter vergleichbaren Verhältnissen als eine wesentliche Herabsetzung der Lösbarkeiten auswirkt. Um diesen Einfluß des Fremdgases in der Abhängigkeit von seiner chemischen Charakteristik zu prüfen, wurden daher in der gleichen Weise, wie dies bei der Präparatenreihe VIII der Fall war, Präparate bei $t_1 = 850^0$ hergestellt, welche sich untereinander nur dadurch unterschieden, daß das anwesende Fremdgas verschieden war. Die Lösbarkeiten wurden auch wieder in der gleichen Weise festgestellt (a = 0,25) so wie es bei den im vorigen Abschnitt mitgeteilten Versuchen geschehen ist[25]).

Ordnen wir die Ergebnisse nach fallender Lösbarkeit (= a—d), so ergibt sich das folgende Bild:

Fremdgas:	NO_2	CO_2	Luft	N_2	SO_2
Lösbarkeit:	0,0395	0,0390	0,0380	0,0375	0,0370
		= Gruppe I.			
Fremdgas:	NH_3	NO_2 + Luft		Cl_2	
Lösbarkeit:	0,0335	0,0330		0,0315	
		= Gruppe II.			
Fremdgas:	H_2O	HBr	SO_3 + Luft		HCl
Lösbarkeit:	0,0280	0,0280	0,0270		0,0260
		= Gruppe III.			

[25]) In der Dissertation von G. Markus (loc. cit.) sind für jedes Präparat Löslichkeitsversuche mit verschieden großen Einwaagen angegeben. Es ergibt sich prinzipiell das gleiche Bild, wie es hier in Abschnitt 8 dargelegt wurde.

Von den in HCl, SO_3 + Luft, HBr, Cl_2, NO_2 + Luft und SO_2 hergestellten Präparaten wurden auch Röntgenaufnahmen gemacht. Nur in dem erstgenannten Präparat waren neben den Linien des γ-Al_2O_3 auch diejenigen des α-Al_2O_3 vorhanden. Bei den übrigen Präparaten wurden nur die Linien des γ-Al_2O_3 festgestellt, die aber in der angegebenen Reihenfolge möglicherweise eine zunehmende Unschärfe zeigten.

In der obigen Zusammenstellung sind die Fremdgase entsprechend den drei Doppelzeilen in drei Gruppen eingeteilt. Die Anwesenheit der ersten Gruppe (NO_2, CO_2, Luft, N_2 und SO_2) kann als ziemlich wirkungslos bezeichnet werden, die Präparate zeigen die ungefähr gleich große Lösbarkeit, wie sie sie eben bei der Herstellung in dem inerten Stickstoff haben. Tatsächlich handelt es sich hier (etwa mit Ausnahme des ohnehin in seiner Wirkung schon etwas herausfallenden SO_2) um Gase, denen nur eine geringe Affinitätsbeziehung zu Al_2O_3 zugesprochen werden kann.

Im Gegensatz hierzu bewirkt die Anwesenheit der dritten Gruppe von Fremdgasen (H_2O, HBr, SO_3 + Luft, HCl) eine starke Herabsetzung der Lösbarkeiten, also eine starke katalytische Wirkung auf die in diesem Temperaturgebiet stattfindenden Umwandlungsvorgänge innerhalb der festen Phasen. Wir stellen fest, daß in dieser Gruppe durchweg Gase vereinigt sind, welche zu dem Al_2O_3 eine hohe Affinität besitzen, die unter anderen Umständen (z. B. bei tieferen Temperaturen) auch zu der Bildung von Verbindungen (also AlOOH, $AlBr_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$) ausreichend wäre.

Die in der zweiten Gruppe vereinigten Fremdgase (NH_3, NO_2 + Luft, Cl_2) nehmen sowohl in bezug auf ihre katalytische Wirkung auf die Aluminiumoxydumwandlungen, wie auch auf ihre Affinität zu dem Aluminiumoxyd eine Mittelstellung zwischen den Gasen der ersten und dritten Gruppe ein. Sehr lehrreich ist es, daß das NO_2 für sich allein und ebenso Luft für sich allein keine nachweisbare katalytische Wirkung zeigen, daß dies aber wohl für ein Gemisch beider (wo die Bedingungen für eine Affinitätsbeziehung in der Richtung einer Bildung von $Al(NO_3)_3$ gegeben sind) zutrifft.

Katalysator kann nur ein Stoff sein, welcher zu dem Substrat Affinitätsbeziehungen hat. Eine Steigerung dieser Affinitätsbeziehungen steigert die katalytische Wirkung. Wird bei dieser Steigerung die thermodynamisch scharf definierte Grenze, oberhalb deren die erfolgreichen, also zu einer Verbindungsbildung führenden Affinitätsbeziehungen liegen, eben überschritten, dann wird aus dem Katalysator maximaler Wirksamkeit ein Reaktionsteilnehmer mit dem hierzu erforderlichen Minimum an Affinität[26]).

Hätten wir in unserer dritten Gruppe von Fremdgasen die Reihe über HCl hinaus bis etwa HF verlängert, so hätte dies unter den hier eingehaltenen Verhältnissen keineswegs eine weitere Beschleunigung der α-Al_2O_3-Bildung bedeutet, es wäre vielmehr AlF_3 das Reaktionsziel geworden.

[26]) Vgl. G. F. Hüttig, 103. Mitteilung, Mh. f. Chem. **69**, 648, Abschnitt 8 (1936).

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia.

Der disperse Bau der festen Realkristallsysteme und seine thermodynamische Begründung. II.

Von D. Balarew und N. Kolarow (Sofia, Bulgarien).[1])

(Eingegangen am 24. Juli 1939)

Wir haben untersucht, ob auch der Energieinhalt verschieden hoch erhitzter Kristallsysteme umkehrbar ineinander übergeht[2]). Wir haben hierzu die Auflösungswärme von verschieden hoch erhitzten KCl- und KBr-Kristallen (10mal umkristallisiert) bestimmt.

Es wurde dabei bei allen Bestimmungen unter ganz konstanten Bedingungen gearbeitet, nämlich: mit ein und demselben Kalorimeter, ein und demselben Wassergehalt (750 cm^3), die Menge der Salze war immer ein und dieselbe (3,215 g), das Auflösen des Salzes dauerte immer ca. 2 Minuten.

Das Umrühren des Wassers im Kalorimeter und das Ablesen des Beckmann'schen Thermometers (durch ein Fernrohr) erfolgte aus einer Entfernung von eineinhalb Meter.

Damit ein konstanter Wärmeaustausch erreicht wird, wurden alle Ausmessungen in einem Zimmer mit konstanter Temperatur (24°) ausgeführt, indem die Temperierung des ganzen

[1]) Deutsch bearbeitet von W. Mischke (Leipzig).
[2]) D. Balarew, Kolloid-Z. **88**, 161 (1939).

Systems immer eine Nacht vor dem Versuche begonnen wurde. Der Experimentator trat in das Zimmer immer erst bei Beginn des Versuches ein und verblieb während der Dauer desselben (ca. 3 Stunden) immer an ein und derselben Stelle des Zimmers. Der Wärmeaustausch bei dieser Art des Arbeitens war immer genau $+ 0{,}001^0$ vor und $+ 0{,}002^0$ pro Minute nach der Auflösung des Salzes.

Die Salzkristallpulver wurden in einem Glasröhrchen mit Korkblättchenstöpsel und einem Glasstab eingelegt und mindestens $2^1/_2$ Stunden in dem Kalorimeter zwischen dem Wasser und dem Deckel desselben zum Temperieren belassen. Das Wasser des Kalorimeters wurde dabei alle 20 Minuten 60mal im Verlaufe von 1 Minute umgerührt und endlich durch rasches Niederdrücken des Glasstabes das Salzpulver in das Kalorimeter fallen gelassen.

Bei Bestimmung des Wärmeaustausches vor und nach dem Auflösen des Salzes wurde das Wasser des Kalorimeters 60mal in der Minute umgerührt, während im Verlaufe der Auflösung 120mal pro Minute umgerührt wurde.

Es wurden immer Reihen von Messungen ausgeführt, in dem Sinne, daß man z. B. 15 g von einem KCl-Kristallpulver eine bestimmte Zeit lang bei 500°, dann dasselbe Pulver bei 300°, dann wieder bei 500° und wieder bei 300° erhitzt. Nach jeder dieser Erhitzungen wurde die Auflösungswärme der entsprechend erhitzten Pulver bestimmt.

Die bei 500° erhitzten Pulver wurden schnell in einer Platinschale durch Eintauchen in Wasser gekühlt.

Es wurden mehr als 10 Reihen solcher Bestimmungen gemacht, deren Ergebnisse in guter Übereinstimmung miteinander stehen.

In der Tabelle I sind einige unserer Ergebnisse als Beispiele für diese Bestimmungen angeführt. Damit die Ergebnisse bzw. ihr Sinn klar wird, sind in der Tabelle direkt nur die beobachteten Temperaturerniedrigungen in Graden angegeben.

Aus den in Tabelle I angeführten Ergebnissen wie auch aus allen anderen, die in der Tabelle nicht angegeben sind, ersieht man, daß die Änderungen der Energieinhalte der entsprechenden bei einer höheren und niedrigeren Temperatur erhitzten Pulver umkehrbar sind.

Beim Abkühlen bis zu gewöhnlicher Temperatur erhalten sich die Zustände der bei hoher und niedriger Temperatur erhitzten Kristallsysteme, da die Geschwindigkeit der Umwandlung der entsprechenden Verwachsungskonglomerate ineinander im allgemeinen sehr gering ist, wie das aus den in der Tabelle I angegebenen Ergebnissen zu ersehen ist.

Tabelle I.

Kristallpulver	Erhitzungen	Temperaturerniedrigung i. °
KCl	1. Erhitzung 6 Stdn. 500°	—
	2. Erhitzung 24 Tage 250°	0,223
	3. Erhitzung 2 Tage 500°	0,226
KCl	1. Erhitzung 14 Stdn. 500°	0,225
	2. Erhitzung 24 Stdn. 300°	0,222
	3. Erhitzung 14 Stdn. 500°	0,225
	4. Erhitzung 24 Stdn. 300°	0,224
KCl	1. Erhitzung 11 Stdn. 300°	0,223
	2. Erhitzung 12 Stdn. 500°	0,225
	3. Erhitzung 12 Stdn. 300°	0,223
	4. Erhitzung 3 Stdn. 500°	0,223
	noch 13 Stdn. 500°	0,226
	5. Erhitzung 18 Stdn. 300°	0,225
	noch 48 Stdn. 300°	0,225
KBr	1. Erhitzung 17 Stdn. 300°	0,164
	2. Erhitzung 12 Stdn. 500°	0,161
	3. Erhitzung 19 Stdn. 300°	0,163
	4. Erhitzung 14 Stdn. 500°	0,162
KBr	1. Erhitzung 12 Stdn. 500°	0,161
	2. Erhitzung 16 Stdn. 300°	0,164
	3. Erhitzung 12 Stdn. 500°	0,162
	4. Erhitzung 18 Stdn. 300°	0,163

Thermodynamisch müßten die auf höhere Temperatur erhitzten Salzkristallpulver energiereicher sein im Vergleich mit den auf eine niedrigere Temperatur erhitzten, d. h. die Temperaturerniedrigung bei der Auflösung der ersteren Kristallpulver müßte kleiner sein als die bei der Auflösung der zweiten.

Und tatsächlich haben wir einen solchen Unterschied bei den Auflösungswärmen der höher und niedriger erhitzten KBr-Kristallpulver feststellen können.

Die von uns beobachteten umgekehrten Unterschiede in den Effekten bei KCl-Kristallpulvern stehen sicher im Zusammenhang mit den entsprechend verschiedenen spezifischen Wärmen der höher bzw. niedriger erhitzten Pulver, die ebenso wie die übrigen Veränderungen im Verwachsungskonglomeratbau der Systeme umkehrbar ineinander übergehen.

Es zeigt sich also auch auf diese Weise, daß bei Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur nicht nur Veränderungen in der Gitterkonstanten eines Realkristallsystems stattfinden, wie man heute allgemein annimmt, son-

dern daß auch entsprechende Veränderungen im Bau des Systems als Verwachsungskonglomerat auftreten, und zwar sind diese Veränderungen umkehrbar, wie auch die Veränderungen in den Gitterkonstanten selbst.

Die Veränderungen des Gitters bei den Temperaturveränderungen finden schnell statt, während die Veränderungen im Verwachsungskonglomeratbau des Systems langsam verlaufen und sich darum bei gewöhnlicher Temperatur erhalten.

Unsere Ergebnisse zeigen weiterhin, daß, je länger und höher ein Kristallpulver erhitzt wird, desto schwerer, d. h. langsamer wird die Auflösungswärme bei Eröhung bzw. Erniedrigung der Temperatur verändert. Dies steht außer mit den schon erwähnten Ursachen (2) auch damit im Zusammenhang, daß dabei neue Mengen von Wasser aus dem System entweichen und dabei eine dementsprechende Veränderung in der Lage des Gleichgewichts stattfindet, anderseits ändert sich die Geschwindigkeit, mit welcher das System seinem Gleichgewichtszustand zustrebt.

Wir haben außerdem noch mit einem bei einer Temperatur von 80° gealterten KCl-System gearbeitet. Das Präparat wurde in folgender Weise hergestellt:

15 g von 10mal umkristallisiertem KCl wurden nur abfiltriert und an der Luft trocknen gelassen, darauf in ein Glas mit Glasstöpsel gestellt, das Glas verschlossen und bei 80° in einem Thermostaten erhitzt. Dabei entweicht allmählich der größte Teil des Wassers, indem ein Teil desselben sich auf den inneren Glaswänden als Tropfen kondensiert. Nach dem kaum 1 Monat langen Erhitzen (bei 80°) verdampften die auf diese Weise entstehenden Wassertropfen vollkommen. In dieser Zeit ist die Masse bedeutend gealtert und ihr Volumen hat etwa auf $^1/_3$ des ursprünglichen abgenommen. Nun wurde die Masse mit einem Messer zerbrochen und in einem Porzellanmörser gepulvert.

Die beobachteten Temperaturerniedrigungen beim Auflösen dieses zuerst bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur gealterten und dann höher bzw. niedriger erhitzten KCl-Kristallpulver sind in der Tabelle II angegeben.

Tabelle II. KCl-Kristallpulver bei 80° gealtert.

Kristallpulver	Erhitzungen	Temperaturerniedrigung i. °
KCl	1. Erhitzung 13 Stdn. 500°	0,224
	2. Erhitzung 17 Stdn. 300°	0,225
	3. Erhitzung 20 Stdn. 500°	0,224

Die Ergebnisse in Tabelle II zeigen, daß die zuerst bei 80° genügend gealterten KCl-Kristallpulver sich beim Erhitzen auf 500 bzw. 300° genau so verhalten, wie die frischen KCl-Kristallpulver, die einer längeren Erhitzung auf dieselben Temperaturen ausgesetzt wurden.

Zusammenfassung.

Durch Bestimmung der Auflösungswärmen verschieden hoch und verschieden lang erhitzter KCl- und KBr-Kristallpulver wurde bestätigt, daß die energetischen Gehalte eines Realkristallsystems bei höheren und niedrigeren Temperaturen bestimmt bei gewöhnlicher Temperatur umkehrbar ineinander übergehen. Es wurde also aufs neue bestätigt, daß der disperse Bau eines Realkristallsystems thermodynamische Grundlagen hat.

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Deutschen Celluloid-Fabrik Eilenburg.

Beiträge zur Kenntnis der Alterungserscheinungen und der Molekülgrößen von Kettenkomplexen in Lösung.*)

(Schluß)**)

Von Wilhelm Wehr (Eilenburg).

(Eingegangen im Juli 1939)

III. Molekülgrößenbestimmung aus Viskositätsmessungen an konzentrierten Lösungen.

In der Technik interessiert ganz überwiegend das viskosimetrische Verhalten der Filmbildner in konzentrierter Lösung. Dagegen sind Untersuchungen in verdünnter Lösung erforderlich, wenn man Einblicke in das Aufbauprinzip und die Molekülgröße der Hochpolymeren erzielen will. Für die quantitative Behandlung des Viskositätsabfalls verschieden konzentrierter Lösungen war es in der vorliegenden Arbeit — da bei Kettenpolymeren die Viskosität nicht linear mit der Konzentration zunimmt — notwendig, eine Beziehung zu benützen, mittels welcher der Konzentrationsfaktor ausgeschaltet wird. Dazu kann die in einer Verdünnungsreihe ermittelte Viskositäts-Konzentrationskonstante dienen, die

*) D 87.

) 1. Teil Kolloid Z. **88, 185 (1939).

als Materialkonstante von Fall zu Fall einen besonderen Wert aufweist. Über die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration sind bereits eine ganze Reihe von empirischen Formeln aufgestellt worden. Eine ins einzelne gehende Diskussion aller aufgestellten Gleichungen erübrigt sich, nachdem eine solche von J. Sakurada (76), von W. Philippoff und K. Heß (77), sowie besonders eingehend von H. L. Bredée und J. de Booys (78) durchgeführt worden ist. Aus der Studie der letztgenannten geht hervor, daß keine der einkonstantigen Formeln bei natürlichen und synthetischen Polymeren den η—c-Verlauf über einen weiten Bereich richtig beschreibt und nur einige der Formeln beschränkte Gültigkeit haben. Um zuverlässige Unterlagen für eine eigene Stellungnahme über den Gültigkeitsbereich und damit die Anwendbarkeit der nach Bredée und de Booys noch am ehesten genügenden Gleichungen zu besitzen, wurden von der vorliegenden Reihe von 8 polymerhomologen Nitrozellulosen, sowie von 5 Polyvinylazetaten die Konzentrations-Viskositäts-Funktionen aufgenommen. Die Fig. 4 zeigt den stetigen Verlauf der η—c-Funktion für diese Produkte.

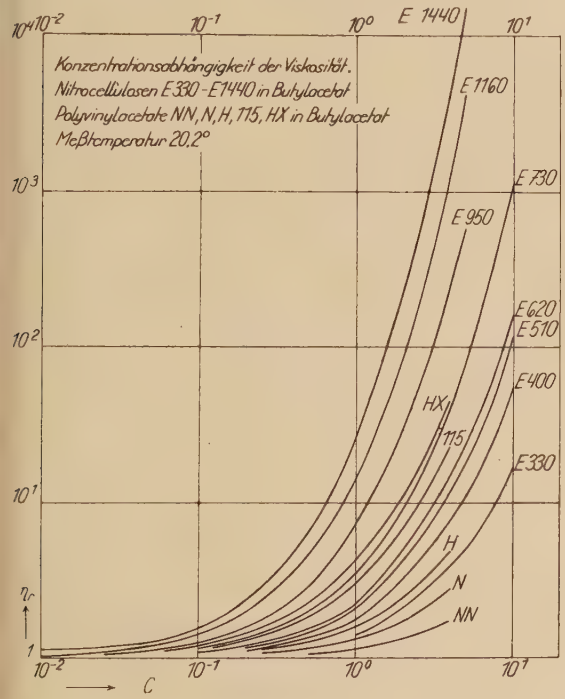


Fig. 4.

In der Studie von Bredée und de Booys (78) über die η—c-Funktion war an Hand des damals vorliegenden experimentellen Materials festgestellt worden, daß von einkonstantigen Beziehungen nur diejenigen von H. Fikentscher (79) [6], von Bredée und de Booys [8a] sowie bedingt diejenige von Philippoff und Heß (77) [7] bei den natürlichen Hochpolymeren dem η—c-Verlauf gerecht werden. Von den zur Diskussion gestellten mehrkonstantigen Formeln wurden nur diejenigen von Bredée und de Booys [8] und [9] sowie von Houwink, Klaassens und Veenemans (80) [10] als die experimentellen Befunde bei natürlichen und synthetischen Hochpolymeren gleichermaßen erfüllend befunden. Die einzelnen Gleichungen lauten:

H. Fikentscher:

$$\log \eta_r = \left(\frac{75\,k^2}{1 + 1{,}5 \cdot k \cdot c'} + k\right) \cdot c' \qquad [6]$$

W. Philippoff und K. Heß:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{|\eta|}{8} \cdot c\right)^8 \qquad [7]$$

Bredée und de Booys:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5 \cdot V_0'}{6} \cdot c_v\right)^6 \quad \text{a)}$$
$$V_0 = V_0' (1 + V_0' \cdot c_v)^{a-1} \quad \text{b)} \qquad [8]$$

Bredée und de Booys:

$$\log \eta_r = k' \cdot c_v \quad \text{a)}$$
$$k = k' \cdot (1 + c_v + 0{,}1\, k' \cdot c_v)^{A-1} \quad \text{b)} \qquad [9]$$

Houwink, Klaassens und Veenemans:

$$\log \eta_r = \frac{K_1 + K_2 \cdot p^6}{1 + p^6} \cdot c_v^{\frac{a_1 + a_2 \cdot p^6}{1 + p^6}} \qquad [10]$$

η_r = relative Viskosität; c, c' und c_v = Konzentrationen; k, k', K, K_1, K_2, $|\eta|$, V_0, V_0', a, a_1, a_2, A, p = Konstanten; v = Eigenvolumen der Teilchen; V = Volumen der Lösung; N = Zahl der Teilchen.

Alle 5 Formeln lassen sich auf die Einsteinsche Gleichung (81):

$$\eta_r = 1 + \frac{2{,}5\,v}{V} \text{ bzw. } \eta_{sp} = K \cdot \frac{N \cdot v}{V} \qquad [11]$$

unter vereinfachten Annahmen zurückzuführen. Gleichung [9a] ist identisch mit der Arrhenius-Formel (82):

$$\log \eta_r = k \cdot c_v. \qquad [9a]$$

Gleichungen [7] und [8a] sind modifizierte Baker-Formeln (83):

$$\eta_r = (1 + a \cdot c_v)^k \qquad [12]$$

und Gleichung [10] ist eine modifizierte Papkov-Formel (84):

$$\log \eta_r = K \cdot c_v^a. \qquad [13]$$

Bei den Gleichungen [8] und [9] dienen die Zusatzformeln [8b] und [9b] dazu, die Abweichungen, die sich bei Anwendung der Hauptformeln ergeben, rechnerisch auszuschalten.

Aus den im ersten Teil angeführten Gründen wurden die eigenen, weitgehend genauen Viskositätsmessungen an Nitrozellulosen und Polyvinylazetaten bei verschiedenen Konzentrationen mit Hilfe der einkonstantigen Formeln [6], [7] und [8a], sowie mit [8a + b] als Beispiel einer zweikonstantigen Beziehung ausgewertet, wobei nach Bredée und de Booys der Exponent a in [8b] bei Nitrozellulose-Lösungen den Wert 1 besitzt, so daß in dieser Meßreihe $V_0' = V_0$ wird.

Die Zusammenstellungen in den Tabellen 28 und 29 zeigen, daß η aus Gleichung [7] nur bei den ganz niedermolekularen Substanzen konstant ist, bei den höheren Gliedern jedoch mit der Verdünnung und um so mehr steigt, je höher das Molekulargewicht ist. Den gleichen Gang zeigt auch die Eigenviskosität von Fikentscher (k-Wert), jedoch sind die Abweichungen wesentlich geringer als bei $[\eta]$. Die Voluminosität V_0' aus Gleichung [8a] zeigt in Nitrozellulose-Lösungen einen je nach Konzentration an- und abschwellenden Gang, ist aber verhältnismäßig noch am besten konstant. In Übereinstimmung mit den Feststellungen von Bredée und de Booys an Polystyrol erhält man bei Polyvinylazetat einen sehr ausgeprägten Gang von V_0', der dann nach Einsetzen der aus den Abweichungen berechneten a-Werte verschwindet. Überblickt man die Meßreihen im Hinblick auf die gemessenen relativen Viskositäten, so erkennt man, daß alle angeführten Formeln genügend konstante Werte liefern, wenn die Konzentrationen so gewählt werden, daß η_r nicht wesentlich über 2 liegt. Bei Beachtung dieser Einschränkung kommt man demgemäß zur Kennzeichnung der verschiedenen Polymerisationsstufen einer polymerhomologen Reihe mit den einkonstantigen Formeln [6], [7] und [8a] gut aus. Die dabei berechneten Konstanten laufen sämtlich lim η_{sp}/c und damit dem Molekulargewicht von Staudinger symbat. Eine einkonstantige Formel, die über einen weiten η—c-Bereich die Verhältnisse so wiedergibt, daß die Praxis aus einer Messung beliebiger Konzentration eine quantitativ richtige Einstufung vornehmen kann, ist dagegen noch nicht bekannt. Da die im Laufe der Alterungsuntersuchungen erhaltenen und auszuwertenden Viskositäten fast ausschließlich weit über der angegebenen Grenze liegen, so konnte keine der diskutierten Gleichungen für den angedeuteten Zweck verwendet werden.

Es war nicht Absicht dieser Arbeit, die große Anzahl der von anderen Autoren vorgeschlagenen η—c-Gleichungen zu vermehren; vielmehr kam es lediglich darauf an, auf irgendeine Weise die quantitative Auswertung der Messungen an konzentrierten Lösungen zu ermöglichen.

Nun sind in den Tabellen 28 und 29 noch die Quotienten von η_{sp}/c (nach Staudinger) angegeben. Man sieht, daß sich dieselben mit abnehmender Konzentration in jeder Reihe einem bestimmten Grenzwert (15) nähern. Einerseits ist lim η_{sp}/c nach H. Staudinger direkt proportional dem „Molekulargewicht" der Kettenpolymeren; anderseits ist dieser Grenzwert charakteristisch für die (absolute bzw. relative bzw. spezifische) Viskosität der jeweils zugehörigen höherkonzentrierten Lösungen.

Es ist nunmehr deshalb die Möglichkeit gegeben, die Viskositäten konzentrierterer Lösungen den aus Messungen an verdünnten Lösungen ermittelten „Molekulargewichten" gegenüberzustellen. In Tabelle 30 sind die relativen Viskosi-

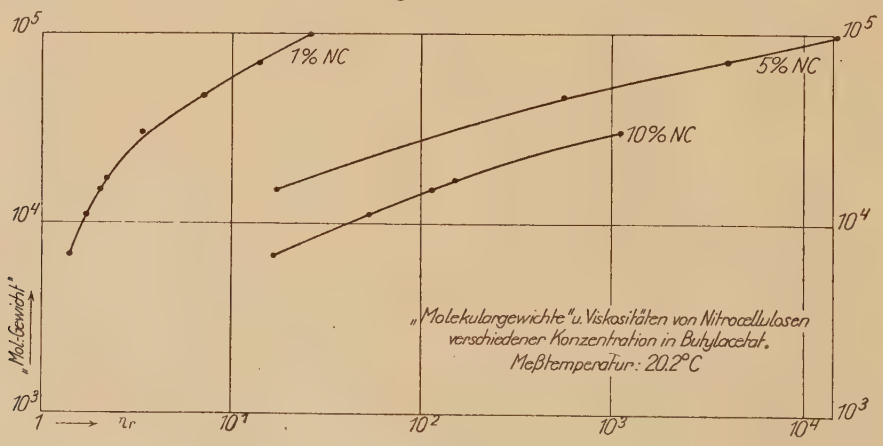


Fig. 5

Tabelle 28. Anwendung von Viskositäts-Konzentrationsgleichungen auf Lösungen von Nitrozellulosen in Butylazetat.

c	η_r $(Gf \to 0)$	η_{sp}/c	$\lvert n\rvert \cdot 10^3$ Gl. [7]	c'	$k \cdot 10^3$ Gl. [6]	$V_0' \cdot 10^3$ Gl. [8a]
			E 330 in Butylazetat:			
10	16,86	1,586	339	9,26	43,6	156
1	1,400	0,400	344	0,884	41,7	156
0,2	1,065	0,325	316	0,176	39,7	145
			E 400 in Butylazetat:			
10	54,58	5,358	519	9,26	55,8	246
1	1,728	0,728	566	0,884	55,3	259
0,2	1,114	0,570	544	0,176	54,0	247
0,1	1,054	0,540	528	0,088	52,8	240
			E 510 in Butylazetat:			
10	115,4	11,44	615	9,26	63,2	315
5	17,35	3,27	685	4,515	63,4	316
1	2,062	1,062	758	0,884	64,6	348
0,5	1,440	0,880	746	0,442	65,6	345
0,2	1,153	0,765	720	0,176	62,6	327
0,1	1,074	0,740	720	0,088	62,4	328
			E 620 in Butylazetat:			
10	153,3	15,23	701	9,26	65,9	340
1	2,205	1,205	832	0,884	68,2	383
0,2	1,191	0,955	860	0,176	70,0	402
0,1	1,086	0,860	832	0,088	67,6	376
			E 730 in Butylazetat:			
10	1119	111,8	1124	9,26	84,2	576
5	82,6	16,32	1178	4,515	84,5	566
1	3,420	2,42	1330	0,884	87,6	618
0,5	1,960	1,920-	1408	0,442	89,9	643
0,2	1,313	1,565	1360	0,176	89,2	633
0,1	1,146	1,460	1360	0,088	89,0	627
0,05	1,071	1,420	1360	0,044	89,0	628
			E 950 in Butylazetat:			
5	578	57,7	1943	4,515	107,8	1002
1	7,30	6,30	2256	0,884	115,0	1068
0,5	2,877	3,754	2259	0,442	115,0	1045
0,2	1,590	2,950	2388	0,176	115,9	1096
0,1	1,260	2,60	2344	0,088	117,6	1073
0,05	1,122	2,44	2320	0,044	117,0	1057
0,025	1,059	2,36	2304	0,022	117,0	1062
			E 1160 in Butylazetat:			
5	4080	816	2923	4,515	129,3	1596
1	14,24	13,24	3150	0,884	135,7	1512
0,5	4,53	7,06	3325	0,442	139,8	1555
0,2	1,982	4,91	3572	0,176	146,1	1648
0,1	1,410	4,10	3512	0,088	145,1	1606
0,05	1,190	3,80	3520	0,044	145,2	1605
0,025	1,088	3,52	3392	0,022	143,0	1542
			E 1440 in Butylazetat:			
5	15200	3040	3732	4,515	143,4	2116
2,5	523	261	3800	2,288	146,1	1977
1,0	26,5	25,5	4120	0,884	153,0	1975
0,5	6,36	10,72	4162	0,442	156,2	1963
0,2	2,338	6,69	4448	0,176	163,8	2073
0,1	1,558	5,58	4560	0,088	166,1	2092
0,05	1,250	5,00	4528	0,044	165,8	2068
0,025	1,124	4,96	4704	0,022	168,0	2150

Tabelle 29. Anwendung von Viskositäts-Konzentrationsgleichungen auf Lösungen von Polyvinylazetaten*) in Butylazetat.

c	η_r $(Gf \to 0)$	η_{sp}/c	$[\eta] \cdot 10^3$ Gl. [7]	c'	$k \cdot 10^3$ Gl. [6]	$c_v \cdot 10^2$	V_0' Gl. [8a]	V_0 Gl. [8]
			Movilith NN in Butylazetat:					
4	1,737	0,184	143	3,560	24,2	3,043	7,60	Meßreihe
2	1,319	0,159	141	1,770	24,2	1,512	7,49	zur Bestim-
1	1,152	0,152	142	0,883	24,3	0,754	7,57	mung von a
0,5	1,075	0,150	146	0,441	24,8	0,377	7,69	nicht aus-
0,25	1,036	0,144	141	0,220	24,6	0,188	7,45	reichend
			Movilith N in Butylazetat:					$a = 0{,}849$
4	2,784	0,446	273	3,560	37,1	3,043	15,5	14,6
2	1,708	0,354	277	1,770	37,2	1,512	14,8	14,3
1	1,308	0,308	273	0,883	36,5	0,754	14,5	14,3
0,5	1,143	0,286	270	0,441	36,1	0,377	14,2	14,0
0,25	1,069	0,276	269	0,220	36,0	0,188	14,3	14,2
			Movilith H in Butylazetat:					$a = 1{,}107$
4	4,828	0,957	435	3,560	49,1	3,043	23,7	25,1
2	2,388	0,694	460	1,770	50,4	1,512	24,8	25,6
1	1,585	0,585	474	0,883	49,9	0,754	25,4	25,8
0,5	1,265	0,530	477	0,441	49,6	0,377	25,5	25,8
0,25	1,125	0,500	474	0,220	49,8	0,188	25,3	25,4
0,125	1,061	0,488	466	0,110	49,8	0,094	25,3	25,4
			Movilith 115 in Butylazetat:					$a = 1{,}247$
4	22,58	5,39	953	3,560	75,6	3,043	53,7	68,3
2	6,83	2,92	1084	1,770	79,8	1,512	59,9	70,3
1	3,050	2,050	1197	0,883	83,0	0,754	65,0	71,1
0,5	1,822	1,644	1246	0,441	84,4	0,377	67,0	70,9
0,25	1,375	1,500	1299	0,220	86,0	0,188	69,0	71,1
0,125	1,173	1,384	1286	0,110	85,9	0,094	68,9	70,0
0,0625	1,081	1,296	1254	0,055	84,3	0,047	66,9	67,4
			Movilith HX in Butylazetat:					$a = 1{,}337$
4	44,8	10,9	1217	3,560	85,7	3,043	69,8	101,9
2	10,8	4,9	1385	1,770	90,4	1,512	77,3	100,3
1	4,30	3,30	1600	0,883	86,6	0,754	87,6	104,1
0,5	2,262	2,524	1718	0,441	100,3	0,377	92,8	102,7
0,25	1,540	2,160	1776	0,220	101,8	0,188	95,1	100,5
0,125	1,235	1,880	1709	0,110	99,9	0,094	96,4	99,1
0,0625	1,112	1,792	1702	0,055	99,0	0,047	91,1	92,4
0,0313	1,054	1,728	1689	0,0275	99,0	0,0235	89,8	90,5

*) Movilith-Typen der I.G.-Farbenindustrie A.-G.

Anmerkungen zu Tabelle 28:

c = g Substanz in 100 g Lösung; c' = g Substanz in 100 ccm Lösung. Vor Anwendung der Gleichungen [6] und [8a] wurden die Konzentrationen c auf c' umgerechnet und als solche eingesetzt, so daß stets mit den Konzentrationen gerechnet wurde, die die Autoren der einzelnen Beziehungen angewandt haben. Dichte der Lösungen von Nitrozellulosen in Butylazetat:

c	0	1 Proz.	2,5 Proz.	5 Proz.	10 Proz.
s_{20}	0,880	0,885	0,891	0,903	0,926

Anmerkungen zu Tabelle 29:

c_v = ccm Substanz in ccm Lösung; $s_{Movilith} = 1{,}17$ Dichte der Lösungen von Polyvinylazetaten in Butylazetat:

c	0	1 Proz.	2 Proz.	4 Proz.
s_{20}	0,880	0,883	0,885	0,890

Tabelle 30. Viskositäten und „Molekulargewicht" von technischen Nitrozellulosen in Butylazetat.

Typ	η_{sp}/c $(c \to 0)$ $(Gf \to 0)$	„Mol.-Gew."	η_r $(Gf \to 0)$ 1 Proz.	5 Proz.	10 Proz.
E 330	0,32	6800	1,400		16,86
E 400	0,52	11100	1,728		54,58
E 510	0,70	14900	2,062	17,35	115,4
E 620	0,80	17000	2,205	—	153,3
E 730	1,40	30000	3,42	—	1119
E 950	2,2	47000	7,30	578	—
E 1160	3,3	70700	14,24	4080	—
E 1440	4,6	98000	26,5	15200	—

Nitrozellulose-Grundmolekül: 263,3 (12 Proz. N_2)
K_m-Konstante: $14 \cdot 10^{-4}$ (85)
c = Gewichtsprozente: $s_{Butylazetat} = 0{,}880$
Gf = Geschwindigkeitsgefälle (86)

täten von 1-, 5- und 10proz. Nitrozellulose-Lösungen in Butylazetat (20,2°) mit den aus Messungen in verdünnten Lösungen ermittelten „Molekulargewichten" zusammengestellt. In Fig. 5 sind die betreffenden Meßergebnisse in doppelt-logarithmischem Maßstabe graphisch ausgewertet. Man sieht, daß bei gleichkonzentrierten Lösungen, die zu einer bestimmten Viskosität[9]) gehörigen Molekulargewichte auf einer, je nach Konzentration mehr oder minder gestreckten Kurve liegen. Hat man nun eine Nitrozellulose des gleichen Veresterungsgrades wie hier eingesetzt (12,0 Proz. N_2), in Butylazetat bei 20,2° in einer der angegebenen Konzentrationen gemessen, so läßt sich aus Fig. 5 ohne weiteres das zugehörige „Molekulargewicht" ablesen.

In Tabelle 31 und der zugehörigen Fig. 6 sind die Viskositäts-Molekulargewichtswerte bzw. -Kurven 1- und 4proz. Lösungen von Poly-

Tabelle 31. Viskositäten und Molekulargewichte von technischen Polyvinylazetat-Typen in Butylazetat.

Typ	η_{sp}/c $(c \to 0)$ $(Gf \to 0)$	Mol.-Gew.	η_r $(Gf \to 0)$ 1 Proz.	4 Proz.
NN	0,14	5900	1,152	1,737
N	0,27	11500	1,308	2,784
N	0,48	20300	1,585	4,828
115	1,28	54000	3,05	22,58
HX	1,60	68000	4,30	44,8

Vinylazetat — Grundmolekül: 86,0
K_m-Konstante = $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ (s. S. 312).

[9]) Es ist im Prinzip gleichgültig, ob man die absoluten, relativen oder spezifischen Viskositäten wählt.

Fig. 6

vinylazetaten (in Butylazetat bei 20,2° gemessen) in analoger Weise dargestellt.

Die beschriebene Methode ist — wie schon betont — im Hinblick auf die Auswertung der Versuchsdaten des Hauptthemas gegeben worden. Sie läßt sich jedoch auf sämtliche Polymerisate ausdehnen und erlaubt so, aus den in der Praxis üblichen Messungen an konzentrierten Lösungen eindeutige quantitative Aussagen über den Polymerisationsgrad (bzw. das Molekulargewicht) der untersuchten Produkte. Dabei ist es gleichgültig, ob diesen Molekulargewichten reale Bedeutung zukommt oder ob diese nur als Rechengrößen dienen können. Für den praktischen Gebrauch der Methode ist diese Frage von untergeordneter Bedeutung; auf alle Fälle sind es Werte, welche es erlauben, die Viskositätsstufen einwandfrei zu kennzeichnen.

Experimenteller Teil.

Vorbemerkungen.

1. Methodik der Viskositätsmessungen.

Als wichtigstes Kennzeichen für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Hochpolymeren wurden deren Viskositäten in Lösung herangezogen. Die Durchführung aller Viskositätsmessungen erfolgte nach der Methode von Ostwald-Holde-Ubbelohde, wozu ein Satz von 6 Viskosimetern verschiedener Kapillarenweite verwendet wurde.

Die Messungen erfolgten anfänglich bei einem Druck von 60, 80, 120, 200, 350 und 500 mm

Wassersäule, doch wurde später auf die Messungen mit den niedrigen Drucken verzichtet, da — wie weiter unten noch belegt — die Meßgenauigkeit bei diesen zu stark absinkt. Überdies haben sich Aussagen über die evtl. Plastizität der Lösungen bei der im übrigen erreichten Genauigkeit auch aus Messungen zwischen dem engeren Intervall von 200 bis 500 mm treibenden Druck ziehen lassen. Die Einstellung der Überdrucke erfolgte mit zwei Niveauflaschen von je 10 Liter Inhalt, die durch einen Aufzug entsprechend eingestellt werden konnten. Die Niveauflaschen selbst waren durch Isolierung gegen Temperaturschwankungen geschützt.

Als Meßtemperatur wurde 20,2° gewählt, die in einem durch Wasser gekühlten und elektrisch geheizten Thermostaten durch automatische Regulierung bis auf $\pm 0{,}01°$ konstant gehalten wurde.

Die Eichung der Kapillaren 1 und 2 erfolgte mit destilliertem Wasser. Die Wasserwerte der übrigen Viskosimeterröhren (3—6) wurden durch Messung der Durchflußzeiten von hochsiedenden Lösungsmitteln oder Gemischen solcher (Methylglykolazetat, Trikresylphosphat, Dibutylphtalat, Triäthanolamin) bzw. Rohrzuckerlösungen durch Parallelbestimmungen ermittelt. Alle Übergänge zwischen den einzelnen Kapillaren wurden durch solche Messungen mit den verschiedenen Eichflüssigkeiten mindestens doppelt bestimmt und durch Vergleich korrigiert.

Die Reproduzierbarkeit aller Viskositätsmessungen war bei Einhaltung bestimmter Maßnahmen eine recht weitgehende. Abgesehen von der leicht konstant zu haltenden Temperatur der Lösungsmittel und Lösungen waren weitere Voraussetzungen für den Erhalt einwandfreier Werte gute Konstanz des treibenden Druckes und genaue Füllung der entsprechend symmetrischen Viskosimeter. Schwankungen in der Raumtemperatur und damit des Manometerwassers machten sich gelegentlich im Hochsommer bemerkbar, so daß in extremen Fällen die Messungen entsprechend eingeteilt wurden, um Korrekturen bei Präzisionsmessungen zu vermeiden. Um die relativen Fehler beim Zeitnehmen möglichst gering zu halten, wurden zu den wichtigeren Meßreihen die Kapillaren so gewählt, daß nur in Ausnahmefällen die Mindestdurchlaufzeiten 100 Sekunden unterschritten.

Da die Produkte aus Druck und Durchlaufzeiten sich ungeachtet aller Vorsichtsmaßnahmen selbst bei Wasser als nicht konstant erwiesen, erschien eine rechnerische Kontrolle der Richtigkeit der Messungen und damit der Meßgenauigkeit wünschenswert. Sie erfolgte mit Hilfe der von K. H. Meyer und A. v. d. Wyk (87) inzwischen gegebenen Korrekturrechnung. Bei dieser Kontrolle handelt es sich um die Berechnung des effektiven Druckes P_e aus dem abgelesenen Überdruck H am Manometer und den Korrekturgliedern, die sich aus den Viskosimeterdimensionen, der Meßflüssigkeit und den äußeren Bedingungen ableiten lassen.

Die Gleichungen zur Berechnung des effektiven Druckes lauten:

$$\text{I. } \Delta = Z \cdot (d_1 - d) - \frac{H}{2}(d_1 + d);$$

$$\text{II. } P_m = H \cdot d_0 + \Delta;$$

$$\text{III. } \frac{4s\left(r^2 l + \frac{2}{3}R^3\right)}{P_e} = \frac{P_m \cdot R}{s} + r^2 \ln \frac{P_m + 2s(R+l)}{P_m - 2s(R+l)} + \frac{P_m^2 - 4s^2(R^2 - r^2)}{4s^2} \ln \frac{P_m - 2sr}{P_m + 2sr};$$

$$\text{IV. } E = P_m - P_e;$$

$$\text{V. } P_e = (H + E + \Delta) \cdot d_0.$$

Dabei bedeuten: Δ = Zusatzdruck zum Manometerdruck H; Z = Differenz zwischen der mittleren Höhe der Manometerflüssigkeit und der Viskosimeterfüllung; d_1 = Dichte der Mischung Luft + Lösungsmittel; d = Dichte der Luft; d_0 = Dichte des Wassers im Manometer $= \frac{d_t}{d_{20,2}}$; P_m = korrigierter Manometerdruck; s = Dichte der Kapillarenfüllung; r = Radius des Ansatzrohres; R = Radius der Viskosimeterkugel; l = Länge der Ansatzrohre zwischen Marke und Beginn der Kugel.

Bei der Auswertung der Gleichung III macht sich das 3. Gied besonders stark bemerkbar (kleine Differenz großer Zahlen!). Da diese auf sehr viele Stellen auszurechnen ist, so müßten für s, r und R mehr Stellen eingesetzt werden, als überhaupt noch experimentell ausgemessen werden können. Dafür kann man mit dem gleichen Recht die angenäherten abgerundeten Zahlen einsetzen und so die Rechnung wesentlich vereinfachen, ohne daß die etwas abweichend eingesetzten Dimensionen das Ergebnis beeinträchtigen. Die Kontrolle der Messungen ergab folgendes (siehe Tabelle 32 und 33 auf Seite 297).

Die angeführten Durchlaufzeiten sind Mittelwerte aus zu verschiedenen Zeiten durchgeführten Messungen. Bei geringeren Durchlaufzeiten und bei den niedrigen Drucken werden die Abweichungen deutlich größer, wozu bei stärker viskosen Flüssigkeiten noch die Fehler durch

Kontrolle der Eichwerte von Kapillare 1 bei Wasserfüllung ($s = 1{,}000$):
$r \sim 2{,}00000$ mm; $R \sim 10{,}00000$ mm; $l \sim 15{,}00000$ mm; Temperatur: 20,2°;

$$d_1 = \left(\frac{18}{750} \cdot \frac{18}{29} + \frac{732 \cdot 13{,}6 + H}{750 \cdot 13{,}6}\right) \cdot d = (0{,}989 + 0{,}0001\,H) \cdot d;$$

$$\Delta = 225\,(-0{,}011 + 0{,}0001\,H) \cdot d - \frac{H}{2}(1{,}989 + 0{,}0001\,H) \cdot d;$$

$$\frac{\Delta}{d} = -2{,}475 - 0{,}972\,H - 0{,}00005\,H^2.$$

Tabelle 32.

H mm H_2O	$\frac{\Delta}{d}$	Δ mm	E mm	P_e mm	t Sek.	$P_e \cdot t$	Abweichung vom Mittelwert 200—500 mm
60	— 62,6	—0,07	—4,42	55,5	1468,4	8150	+ 0,25 Proz.
80	— 80,5	—0,09	—2,66	77,2	1049,9	8105	—0,30 Proz.
120	—119,9	—0,13	—1,60	118,3	688,6	8147	+ 0,21 Proz.
200	—198,9	—0,23	—0,92	198,8	409,2	8135	+ 0,06 Proz.
350	—348,9	—0,41	—0,47	349,1	232,7	8123	—0,09 Proz.
500	—501,0	—0,59	—0,35	499,1	162,9	8131	+ 0,01 Proz.

Kontrolle der Eichwerte von Kapillare 1 bei Füllung mit Butylazetat ($s = 0{,}880$):

$$d_1 = \left(\frac{11}{750} \cdot \frac{116}{29} + \frac{739 \cdot 13{,}6 + H}{750 \cdot 13{,}6}\right) \cdot d = (1{,}0444 + 0{,}0001\,H) \cdot d;$$

$$\Delta = 225 \cdot (0{,}0444 - 0{,}0001\,H) \cdot d - \frac{H}{2}(2{,}044 + 0{,}0001\,H) \cdot d;$$

$$\frac{\Delta}{d} = 9{,}9853 - 0{,}9997\,H - 0{,}00005\,H^2.$$

Tabelle 33.

H mm H_2O	$\frac{\Delta}{d}$	Δ mm	E mm	P_e mm	t Sek.	$P_e \cdot t$	Abweichung vom Mittelwert
200	—191,9	—0,23	—0,71	199,1	297,4	5921	
350	—346,0	—0,41	—0,40	349,2	169,6	5922	± 0,1 Proz.
500	—502,4	—0,59	—0,31	499,1	118,8	5929	

deren Adhäsion an der Glaswandung hinzutreten, so daß die absolute Genauigkeit in den weiteren Kapillaren entsprechend geringer ist.

Übergangs-Faktoren.

Als Übergangsfaktoren von K 1 auf die übrigen Kapillaren ergaben sich die folgenden Werte:

Tabelle 34

Kapillare	1	2	3	4	5	6
Quotient $\left(\frac{K_1}{K_x}\right)$	1	4,393	14,73	92,49	288,3	1240,8

Geschwindigkeitsgefälle.

Zwecks Berechnung der Viskositäten druckabhängiger Lösungen bei der Fließgeschwindigkeit 0 aus der Aufnahme der Fließkurve bei verschiedenen Drucken war die Bestimmung des Geschwindigkeitsgefälles erforderlich. Sie erfolgte nach der Formel von H. Kröpelin (86):

$$Gf = \frac{8\,v}{3\,\pi \cdot R^3 \cdot t},$$

wobei v = Volumen der durchströmenden Flüssigkeit in der Zeit t, R = Radius der Kapillare bedeuten.

Die sich für die einzelnen Kapillaren ergebenden Bezugswerte sind nachstehend angeführt:

Tabelle 35.

Kapillare	1	2	3	4	5	6
Geschwindigkeitsgefälle	$\frac{323000}{t}$	$\frac{165000}{t}$	$\frac{73000}{t}$	$\frac{20000}{t}$	$\frac{6900}{t}$	$\frac{2500}{t}$

Allgemeine Auswertung der Ergebnisse.

Zur Auswertung des erhaltenen experimentellen Materials wurden die absoluten Viskositäten in Centipoisen (CP) nach der Formel

$$CP = \frac{t}{W}$$

berechnet, wobei t die Durchlaufzeit der Lösung und W den Wasserwert der jeweils verwendeten Kapillaren bedeuten. Ferner wurden die relativen (η_r) bzw. die spezifischen Viskositäten (η_{sp}) jeweils angegeben.

2. Versuchsmaterialien.

a) Lösungsmittel.

Die vorliegende Arbeit erforderte zwecks Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse den Einsatz von weitgehend gereinigten Lösungsmitteln. Diese wurden dementsprechend über Na_2SO_4 bzw. CaO bzw. Na getrocknet und in den angegebenen Siedegrenzen ein- bis zweimal destilliert. Die Durchlaufzeiten der so gereinigten Produkte wurden in Kapillare 1 bestimmt:

Tabelle 36.

		200 mm	350 mm	500 mm
Butylazetat	123—124°	297,4 Sek.	169,6 Sek.	118,8 Sek.
Methylglykolazetat .	142—146°	461,5 Sek.	262,7 Sek.	184,2 Sek.
Benzin	125—148°	280,8 Sek.	160,4 Sek.	112,2 Sek.
Benzol	79°	264,6 Sek.	151,0 Sek.	105,8 Sek.
Xylol	137—138°	261,0 Sek.	148,8 Sek.	104,2 Sek.
Tetralin	204—209°	—	516,2 Sek.	360,3 Sek.
Methyläthylketon .	78—80°	168,6 Sek.	97,0 Sek.	68,2 Sek.
Methylanon	166—172°	—	491,6 Sek.	343,4 Sek.
Xylol/Dioxan 1:1 .	—	358,9 Sek.	—	142,9 Sek.
Xylol/Butylalkoh.9:1	—	—	—	119,5 Sek.

b) Filmbildner.

I. Natürliche und umgewandelte natürliche Hochpolymere:
   a) Zellulose-Derivate:
      1. Nitrozellulosen: E 330, E 400, E 510, E 620, E 730, E 950, E 1160, E 1440.
      2. Azetylzellulose (Cellit L).
      3. Benzylzellulose (Bz-Zellulose).
   b) Kautschuk und Kautschuk-Abkömmlinge:
      1. Crêpe-Kautschuk weiß, nicht mastiziert.
      2. Chlorkautschuk (Pergut H).

II. Synthetische Hochpolymere:
   a) Polystyrol.
   b) Polyvinylazetat: Movilith-Typen NN, N, H, 115, HX.
   c) Polyisobutylen.
   d) Polyvinylchlorid (Vinoflex N).

A. Alterungserscheinungen.

Nach Lösung der zu prüfenden Filmbildner wurde soweit erforderlich unter Stickstoffdruck durch Watte filtriert und sodann die Anfangsviskositäten der Lösungen bei 20,2° bestimmt. Die Alterung erfolgte in dicht verschlossenen Flaschen, wobei in einigen Fällen bei Raumtemperatur, in der Hauptsache im Heizschrank bei 60° ± 1° gearbeitet wurde. Nach 6 bzw. 12 bzw. 18 usw. Tagen wurde abgekühlt und von entnommenen Proben die Viskosität bei 20,2° neu bestimmt. Die Lösungen wurden sodann weiter gealtert.

I. Alterung von Zellulose-Derivaten.

a) Nitrozellulosen.

Die ursprünglich wasserfeuchten, neutral reagierenden Kollodiumwollen wurden sämtlich bei 60° im Vakuum neben Phosphorpentoxyd getrocknet und die bereiteten Lösungen jeweils filtriert.

1. Ausmaß der Viskositätsabnahmen.

α) Alterungen in Butylazetat.

Tabelle 37.

Tage bei 60°	K	200 mm t	200 mm η_r	350 mm t	350 mm η_r	500 mm t	500 mm η_r	CP
				10 Proz. E 330 in Butylazetat:				
0	3	339,9	16,83	193,6	16,82	135,4	16,78	12,24
6	3	261,4	12,94	149,0	12,94	104,3	12,93	9,43
12	3	223,2	11,05	127,3	11,06	89,0	11,03	8,05
18	3	203,8	10,09	116,1	10,08	81,1	10,06	7,33
30	3	180,0	8,92	102,6	8,91	71,6	8,88	6,48
60	3	153,1	7,59	87,4	7,58	61,2	7,56	5,53
90	3	143,0	7,09	81,4	7,07	57,2	7,09	5,17
120	3	134,0	6,64	76,6	6,65	53,6	6,64	4,85
180	3	119,4	5,91	68,1	5,91	47,7	5,91	4,32
240	3	108,2	5,36	61,8	5,37	43,2	5,36	3,90
360	2	323,6	4,78	184,6	4,78	129,4	4,78	3,49
				10 Proz. E 400 in Butylazetat:				
0	3	1101,2	54,54	627,1	54,48	439,3	54,46	44,60
6	3	664,4	32,95	379,4	32,96	264,9	32,78	23,95
12	3	490,2	24,37	279,8	24,32	196,0	24,30	17,72
18	3	441,5	21,86	252,4	21,93	176,8	21,91	15,99
30	3	374,0	18,53	213,0	18,50	148,8	18,45	13,45
60	3	277,4	13,79	158,7	13,78	111,0	13,74	10,04
90	3	238,0	11,85	136,0	11,82	95,0	11,77	8,59
120	3	216,0	10,70	123,0	10,68	86,4	10,71	7,81
180	3	182,8	9,05	104,0	9,03	73,0	9,05	6,60
240	3	163,6	8,10	93,5	8,12	65,1	8,07	5,89
				10 Proz. E 510 in Butylazetat:				
0	4	317,0	115,1	210,5	114,8	147,2	114,5	83,59
6	4	196,4	61,1	112,5	61,0	78,2	60,7	44,41
12	4	145,0	45,1	82,7	45,1	57,6	45,1	32,71
18	3	786,2	38,94	447,7	38,89	313,5	38,86	28,35
30	3	662,8	32,83	377,9	32,82	264,6	32,80	23,92
60	3	540,3	26,76	307,8	26,74	215,0	26,66	19,45
90	3	474,9	23,52	271,0	23,54	189,4	23,49	17,13
120	3	420,6	20,83	239,6	20,81	167,4	20,76	15,14
180	3	357,0	17,68	203,7	17,69	142,0	17,60	12,84
240	3	315,0	15,60	179,4	15,58	125,2	15,52	11,32
				10 Proz. E 620 in Butylazetat:				
0	4	490,6	152,6	278,8	152,00	194,6	151,5	110,5
6	4	296,0	92,06	168,8	92,05	117,9	91,70	66,78
12	4	241,0	74,93	137,3	74,89	96,2	74,86	54,63
18	4	213,9	66,53	122,0	66,55	85,4	66,47	48,50
30	4	176,4	54,83	100,6	54,85	70,4	54,79	39,98
60	3	821,9	40,71	468,0	40,66	327,3	40,55	29,59
90	3	689,2	34,14	393,2	34,16	275,0	34,09	24,86
120	3	625,2	30,97	356,3	30,95	249,2	30,89	22,54
180	3	526,5	26,08	300,3	26,09	210,2	26,06	19,01
240	3	462,3	22,90	263,6	22,90	184,2	22,84	16,65
				10 Proz. E 730 in Butylazetat:				
0	5	1142,0	1107	647,0	1100,0	449,8	1091,2	797,7
6	5	456,4	442,5	259,9	441,8	181,6	440,6	321,3
12	5	327,1	317,1	188,6	320,6	131,9	320,0	233,4
18	5	253,0	245,3	144,0	244,8	100,6	244,1	178,0
29	5	176,0	170,6	100.3	170,5	70,1	170,1	124,0
60	4	331,5	103,1	189,1	103,1	132,3	103,0	75,13
90	3	1491,0	73,85	851,5	73,98	596,2	73,92	53,91
120	3	1154,8	57,20	658,1	57,18	461,8	57,25	41,75
180	3	865,4	42,86	492,9	42,82	345,5	42,83	31,24
240	3	650,4	32,21	370,4	32,18	259,7	32,20	23,48

Tabelle 37 (Fortsetzung).

Tage bei 60°	K	200 mm t	200 mm η_r	350 mm t	350 mm η_r	500 mm t	500 mm η_r	CP
				5 Proz. E 510 in Butylazetat:				
0	2	1165,8	17,22	660,3	17,10	461,0	17,05	12,43
6	2	734,0	10,84	417,4	10,81	291,6	10,78	7,864
12	2	622,2	9,190	354,8	9,185	248,2	9,178	6,693
18	2	579,8	8,563	331,4	8,580	231,2	8,550	6,235
30	2	519,6	7,676	296,4	7,675	207,3	7,667	5,591
60	2	431,6	6,376	246,0	6,370	172,2	6,370	4,644
90	2	391,6	5,784	223,0	5,775	156,0	5,770	4,207
120	2	365,4	5,398	208,0	5,385	145,4	5,376	3,922
180	2	328,0	4,844	187,2	4,847	131,1	4,843	3,538
				5 Proz. E 730 in Butylazetat:				
0	4	262,3	81,6	149,0	81,1	103,8	80,8	58,9
6	4	189,4	58,9	108,0	58,9	75,4	58,7	42,8
12	4	160,2	49,8	91,3	49,8	63,9	49,7	36,3
18	4	139,7	43,5	79,6	43,4	55,7	43,4	31,6
30	3	667,1	33,04	380,6	33,07	266,0	32,97	24,05
60	3	479,2	23,73	273,6	23,77	190,6	23,64	17,24
90	3	333,4	16,52	190,0	16,50	132,7	16,45	12,00
120	3	259,7	12,86	148,1	12,84	103,6	12,85	9,37
180	3	183,3	9,08	104,6	9,09	74,6	9,25	6,74
				5 Proz. E 950 in Butylazetat:				
0	5	582,8	565,0	327,2	556,3	225,0	545,7	398,0
6	5	339,9	329,5	190,8	324,4	131,8	319,8	233,2
12	5	253,2	245,5	143,5	244,0	98,9	240,0	175,0
18	5	204,8	198,5	116,5	198,1	81,4	197,5	144,0
30	4	461,4	143,5	263,4	143,6	184,0	143,2	104,5
60	4	264,9	82,4	150,6	82,1	105,3	82,0	59,8
90	4	166,2	51,7	94,5	51,5	66,2	51,5	37,6
120	3	731,1	36,21	416,7	36,20	291,5	36,14	26,36
180	3	446,4	22,11	254,2	22,09	177,9	22,06	16,08
240	3	257,0	12,73	146,4	12,72	102,4	12,70	9,26
				5 Proz. E 1160 in Butylazetat:				
0	6	960,8	4009	530,2	3878	363,6	3797	2767
6	6	168,6	704	94,7	693	65,3	682	497
12	5	482,4	467,7	270,7	460,2	187,8	455,5	332,4
18	5	358,4	347,4	203,0	345,2	141,6	343,7	250,6
30	5	254,4	246,6	143,8	244,5	100,4	243,7	177,7
60	4	404,1	125,7	230,0	125,4	160,8	125,2	91,29
90	4	241,8	75,2	137,7	75,1	96,4	75,0	54,76
120	3	1075,0	53,25	613,0	53,26	429,3	53,22	38,82
180	3	708,5	35,09	403,7	35,07	282,2	34,99	25,52
240	3	463,2	22,94	263,4	22,89	184,1	22,84	16,37
				5 Proz. E 1440 in Butylazetat:				
0	6	—	—	1931,5	14130	1298	13355	4012
6	6	601,4	2509	337,8	2471	232	2423	1766
12	6	311,1	1298	175,3	1283	120,9	1263	920,1
18	6	223,2	931	125,0	914	85,6	894	651,5
30	5	574,1	557,5	324,4	551,6	225,4	547,0	398,9
60	5	262,0	254,0	149,0	253,3	104,2	252,8	184,4
90	5	146,6	142,0	83,2	141,5	58,0	140,7	102,7
120	4	293,2	91,2	168,5	90,9	116,6	90,8	66,2
180	4	188,4	58,7	107,3	58,5	75,0	58,4	42,6
240	4	130,8	40,7	74,4	40,6	52,0	40,5	29,2

Tabelle 37 (Fortsetzung).

Tage bei 60°	K	200 mm		350 mm		500 mm		
		t	η_r	t	η_r	t	η_r	CP
				1 Proz. E 510 in Butylazetat:				
0	1			348,0	2,052	242,7	2,043	1,490
6	1			278,8	1,643	194,0	1,636	1,191
12	1			262,8	1,549	183,9	1,548	1,129
18	1			258,4	1,524	181,1	1,524	1,112
30	1			256,3	1,511	179,2	1,508	1,100
60	1			247,6	1,460	173,6	1,462	1,065
90	1			240,2	1,416	167,6	1,411	1,031
120	1			234,6	1,383	164,0	1,381	1,007
				1 Proz. E 730 in Butylazetat:				
0	1			574,8	3,389	400,2	3,369	2,457
6	1			389,8	2,298	272,0	2,285	1,670
12	1			367,0	2,164	256,5	2,159	1,574
18	1			349,0	2,058	244,0	2,054	1,497
30	1			331,4	1,954	232,0	1,953	1,424
61	1			312,6	1,843	217,2	1,841	1,332
90	1			299,5	1,766	209,6	1,766	1,287
120	1			287,6	1,695	201,2	1,693	1,235
				1 Proz. E 1440 in Butylazetat:				
0	3	535,0	26,50	295,7	25,69	203,8	25,27	18,43
6	3	456,0	22,59	253,5	22,03	174,6	21,65	15,79
12	3	410,8	20,35	230,8	20,05	157,7	19,55	14,26
18	3	375.8	18,61	210,2	18,26	144,6	17,93	13,07
30	3	322,8	16,00	180,9	15,72	124,7	15,46	11,27
60	3	239,4	11,86	134,6	11,69	93,2	11,55	8,43
90	3	193,5	9,58	109,9	9,55	76,5	9,49	6,92
120	3	167,7	8,31	95,1	8,26	66,2	8,21	5,99

β) Alterungen in Methyläthylketon.

Tabelle 38.

Tage bei 60°	K	350 mm			500 mm		
		t	η_r	CP	t	η_r	CP
				5 Proz. E 1440 in Methyläthylketon:			
0	5	781,0	2323	967,8	535,4	2261	947,6
12	5	145,6	433	180,4	101,1	427	178,9
18	4	366,0	349,3	145,5	256,1	347,0	145,4
30	4	252,4	240,9	100,3	176,7	239,4	100,3
60	4	60,5	57,8	24,0	42,2	57,2	24,0
				5 Proz. E 950 in Methyläthylketon:			
0	4	204,2	194,9	81,16	142,6	193,2	80,98
6	4	66,6	63,6	26,49	46,4	62,87	26,35
12	3	338,6	51,46	21,43	236,6	51,06	21,39
18	3	277,8	42,22	17,58	194,2	41,67	17,56
30	3	205,8	31,28	13,01	143,6	30,98	12,99
60	3	123,8	18,81	7,84	86,4	18,64	7,81
				5 Proz. E 950 in Methyläthylketon + 0,2 Proz. Eisessig:			
0	4	179,0	170,8	71,16	125,0	169,4	70,98
6	4	42,0	40,1	16,68	29,4	39,8	16,69
12	3	211,0	32,07	13,36	147,6	31,85	13,34
18	3	178,6	27,14	11,31	124,6	26,89	11,27
30	3	148,8	22,61	9,42	104,0	22,44	9,40
60	3	98,8	15,02	6,25	69,0	14,89	6,24

2. Abhängigkeit der Alterung von der Temperatur.

Tabelle 39.

Manometerdruck mm H_2O	frische Lösung t	frische Lösung η_r	90 Tage bei 20° t	90 Tage bei 20° η_r	90 Tage bei 60° t	90 Tage bei 60° η_r
	K 3		K 3		K 3	
10 Proz. E 400 in Butylazetat:						
200	1101,2	54,54	1000,0	49,53	238,0	11,85
350	627,1	54,48	570,0	49,52	136,0	11,82
500	439,3	54,46	398,8	49,45	95,0	11,77
10 Proz. E 620 in Butylazetat:						
	K 4		K 4		K 3	
200	490,6	152,6	379,0	117,9	689,2	34,14
350	278,8	152,0	215,7	117,6	393,2	34,16
500	194,6	151,5	150,5	117,2	275,0	34,09

Tage bei 20°	K	200 mm t	200 mm η_r	350 mm t	350 mm η_r	500 mm t	500 mm η_r	CP
2,5 Proz. E 1440 in Butylazetat:								
0	5	539,2	522,7	294,7	501,0	198,4	481,4	351,0
30	5	452,7	438,9	243,4	413,8	163,2	396,0	288,7
60	5	385,6	373,8	211,5	359,6	143,6	348,4	254,1
90	5	360,6	349,6	197,6	335,9	134,2	325,6	2347,
120	5	318,3	308,6	175,5	298,3	120,0	291,2	212,3
Tage bei 60°								
2,5 Proz. E 1440 in Butylazetat:								
0	5	539,2	522,7	294,7	501,0	198,4	481,4	351,0
30	5	273,4	265,1	154,0	261,8	104,4	253,3	184,7
60	5	158,8	154,0	89,0	151,3	61,0	148,0	107,9
90	5	102,2	99,1	57,3	97,4	39,7	96,2	70,2
120	4	213,6	66,5	120,9	65,9	84,1	65,5	47,8

Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen an durch Alterung abgebauten Lösungen von Nitrozellulosen in Butylazetat.

In Tabelle 40 sind die Daten zur viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung von durch Alterung in Butylazetat abgebauten Nitrozellulosen zusammengestellt. Die entsprechenden Werte der frischen Lösungen sind in den Tabellen 28, 30 und 67 angeführt. Die Ergebnisse bedeuten gleichfalls eine Bestätigung der nach der graphischen Methode (S. 295ff.) ermittelten „Molekulargewichte".

Tabelle 40. Messungen bei 500 mm H_2O-Manometerdruck.

c	K	t	η_r	„Mol.-Gew."
Stammlösung: 10 Proz. E 330 in Butylazetat 360 Tage bei 60° gealtert.				
10	2	129,4	4,784	
1	1	139,0	1,170	
0,2	1	122,6	1,032	3400

Fortsetzung der Tabelle 40.

c	K	t	η_r	„Mol-Gew."
Stammlösung: 10 Proz. E 400 in Butylazetat 180 Tage bei 60°:				
10	3	73,0	9,05	
5	2	84,4	3,12	
1	1	151,2	1,272	
0,1	1	121,9	1,026	5600
Stammlösung: 10 Proz. E 400 in Butylazetat 240 Tage bei 60°:				
10	3	65,1	8,07	
1	1	148,9	1,253	
0,2	1	124,6	1,049	5200
Stammlösung: 10 Proz. E 510 in Butylazetat 240 Tage bei 60°:				
10	3	125,2	15,52	
1	1	161,7	1,362	
0,1	1	122,4	1,030	6400
Stammlösung: 10 Proz. E 620 in Butylazetat 240 Tage bei 60°:				
10	3	184,2	22,84	
1	1	174,6	1,470	
0,1	1	123,5	1,039	8200

Fortsetzung der Tabelle 40.

c	K	t	η_r	„Mol-Gew.“
Stammlösung: 10 Proz. E 730 in Butylazetat 240 Tage bei 60°:				
10	3	259,7	32,20	
5	2	185,9	6,875	
1	1	183,2	1,542	
0,2	1	129,5	1,090	
0,1	1	124,0	1,044	9300
Stammlösung: 5 Proz. E 950 in Butylazetat 240 Tage bei 60° gealtert.				
5	3	102,4	12,70	
1	1	228,1	1,920	
0,2	1	135,6	1,142	
0,05	1	122,5	1,031	12100
Stammlösung: 5 Proz. E 1160 in Butylazetat 240 Tage bei 60°:				
5	3	184,1	22,84	
1	1	266,3	2,241	
0,2	1	141,0	1,188	
0,05	1	123,4	1,038	16200

Fortsetzung der Tabelle 40.

c	K	t	η_r	„Mol-Gew.“
Stammlösung: 5 Proz. E 1440 in Butylazetat 240 Tage bei 60°:				
5	4	52,0	40,47	
2,5	2	242,5	8,97	
1	1	283,4	2,386	
0,2	1	146,1	1,229	
0,05	1	124,4	1,047	
0,025	1	121,6	1,023	18500

3. Konzentration und Alterung.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ansätze sind in der Weise getätigt worden, daß die Stammlösungen sowie die mit den gleichen Lösungsmitteln daraus bereiteten verdünnten Lösungen gealtert und sodann die gealterten, höherkonzentrierten Lösungen nochmals auf die niedrigeren Konzentrationen verdünnt wurden.

Tabelle 41. Messungen bei 500 mm H_2O-Manometerdruck.

	Tage bei 60°	K	t	η_r
1. 1proz. Lösung von E 1440 in Methyläthylketon	60	1	234,7	3,441
5proz. Lösung von E 1440 in Methyläthylketon	60			
dann auf 1 Proz. verdünnt		1	240,2	3,521
2. 1proz. Lösung von E 1440 in Butylazetat	120	3	66,2	8,21
$2^1/_2$proz. Lösung von E 1440 in Butylazetat	120			
dann auf 1 Proz. verdünnt		3	63,7	7,89
3. 5proz. Lösung von E 950 in Butylazetat	30	4	184,0	143,2
20proz. Lösung von E 950 in Butylazetat	30			
dann auf 5 Proz. verdünnt		4	190,4	148,2
4. 1proz. Lösung von E 730 in Butylazetat	120	1	201,2	1,693
10proz. Lösung von E 730 in Butylazetat	120			
dann auf 1 Proz. verdünnt		1	197,8	1,665
5. 1proz. Lösung von E 510 in Butylazetat	120	1	164,0	1,381
5proz. Lösung von E 510 in Butylazetat	120			
dann auf 1 Proz. verdünnt		1	165,8	1,396

Tabelle 42. Beeinflussung der Alterung von Nitrozellulose-Lösungen. Messungen in K 5 bei 500 mm H_2O-Manometerdruck.

Tage bei 60°	5 Proz. E 950 in Butylazetat						2,5 Proz. E 1440 in Butylazet.			
	0		12		24		0		12	
	t	η_r	t	η_r	t	η_r	t	η_r	t	η_r
a) In Luftgegenwart gealtert:										
1. ohne Zusatz	211,5	513,2	89,6	217,4	59,6	144,6	186,8	453,2	79,4	192,6
2. 24,2 mg Benzoylsuperoxyd zu 50 g Lösung			37,3	90,5					26,6	64,5
b) Unter Luftabschluß gealtert:										
1. ohne Zusatz			90,0	218,4					83,3	202,1
2.—10. zu je 50 g Lösung:										
2. 11 mg Brenzkatechin									151,2	366,9
3. 22 mg Brenzkatechin			122,8	297,9						
4. 110 mg Brenzkatechin			129,2	313,5	117,9	286,1			167,8	407,1
5. 220 mg Brenzkatechin			129,6	314,4						
6. 110 mg Hydrochinon									157,7	382,6
7. 126 mg Phloroglucin			116,5	282,7					132,4	321,2
8. 110 mg Resorcin									131,4	318,8
9. 138 mg p-Nitranilin			73,4	178,1					63,4	153,8
10. 276 mg p-Nitranilin			75,2	182,5	45,2	109,7			68,7	166,7

4. Beeinflussung der Alterung durch Zusätze.

In Tabelle 42 sind die Versuche zusammengestellt, die den geringen Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Alterung von Nitrozelluloselösungen, die Verstärkung durch Benzoylperoxyd und die Hemmung durch Antioxydantien dartun. Die dabei erfolgende Oxydation der Zusätze ist äußerlich an der Verfärbung der Lösungen zu erkennen. Der Verlauf der Alterung bei Verwendung von in verschiedenem Maße entsäuerten Lösungsmitteln geht aus Tabelle 38 hervor.

b) Azetylzellulose.

Die zur Verwendung gelangte Azetylzellulose ist in Form einer 7,5proz. Auflösung in Methylglykolazetat untersucht worden. Die ohne bzw. mit Zusatz von 0,2 Proz. Eisessig erhaltenen Alterungsbefunde sind in Tabelle 43 zusammengestellt.

Tabelle 43. 7,5 Proz. Azetylzellulose in Methylglykolazetat.

Tage bei 60°	K	350 mm					500 mm				
		ohne Zusatz			+0,2% Eisessig		ohne Zusatz			+0,2% Eisessig	
		t	η_r	CP	t	CP	t	η_r	CP	t	CP
a) in Luftgegenwart erhitzt:											
0	5	1132,5	1242,9	1403,3	1127,2	1396,8	789,8	1236,2	1397,4	789,0	1396,0
6	5	991,2	1087,8	1228,3	956,5	1185,2	690,8	1081,2	1222,2	669,6	1184,7
12	5	932,7	1023,6	1155,8	922,6	1143,2	649,8	1017,1	1149,7	588,0	1040,3
18	5	858,2	941,8	1063,4	752,2	932,1	601,2	941,0	1063,7	523,8	926,8
30	5	797,8	875,5	988,6	636,4	788,6	556,5	871,0	984,6	443,6	784,9
60	5	702,2	770,6	870,1	598,9	730,0	489,8	766,6	866,6	409,4	724,3
90	5	671,0	736,4	831,5	589,4	730,4	468,8	733,8	829,4	411,1	727,4
120	5	629,5	690,8	780,0	591,9	733,5	439,0	687,1	776,7	412,8	730,4
b) unter Luftausschluß erhitzt:											
120	5	1153,8	1266,2	1429,7			804,3	1258,9	1423,0		

c) Benzylzellulose.

Für die Alterungsversuche wurden zwei Produkte eingesetzt: Benzylzellulose I und II. Benzylzellulose I wurde in der vorliegenden, sauer reagierenden Qualität nur in Benzollösung untersucht und zeigte eine besonders anfänglich sehr starke Viskositätsabnahme (Tabelle 44). Benzylzellulose II lag als handelsübliches Produkt von alkalischer Reaktion vor; sie wurde vor der Anwendung neutral gewaschen und anschließend mit 70proz. Methanol und dann mit Petroläther extrahiert. In reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen erwies sich dieses gereinigte Produkt als nur noch quellbar. Die Alterungen erfolgten in Xylol/Dioxan (1:1) sowie in Xylol-Benzylalkohol (9:1). Die Viskositätsabnahmen waren im ersteren Gemisch stärker als im letzteren und wurden durch geringen Zusatz von Wasser nicht beeinflußt (Tabelle 45). Zusatz von Essigsäure bewirkte eine Beschleunigung des Viskositätsabfalls. Dagegen ergab sich bei Luftabschluß eine Verzögerung. In alkalisierter Lösung ist die Viskositätsabnahme anfänglich nur langsam; später wird die Lösung sauer und zeigt nunmehr verstärkten Abbau.

Zur exakten Prüfung der Alterung von Benzylzellulose-Lösungen ist das Gemisch Xylol-Benzylalkohol besser geeignet als die Kombina-

Tabelle 44. 7,5proz. Benzylzellulose I in Benzol.

Tage bei 60°	K	350 mm			500 mm		
		t	η_r	CP	t	η_r	CP
0	5				732,8	1997	1297
2	5	90,2	172,3	111,8	61,8	168,4	109,3
6	4	148,8	91,18	59,14	101,8	88,99	57,80
12	3	587,0	57,27	37,15	406,2	56,55	36,73
18	3	466,4	45,50	29,52	322,2	44,86	29,04
30	3	399,4	38,97	25,28	278,5	38,77	25,18
60	3	298,0	29,07	18,86	206,8	28,79	18,70
90	3	240,8	23,49	15,24	167,8	23,36	15,17
120	3	221,9	21,65	14,04	154,4	21,50	13,95

Tabelle 45. Beeinflussung der Alterung von Benzylzellulose. 7,5proz. Benzylzellulose II in Xylol/Dioxan 1:1. Messungen bei 500 mm H_2O-Manometerdruck.

Tage bei 60°	0		6		12		18		30	
	K 6		K 5		K 4		K 4		K 4	
	t	η_r	t	η_r	t	η_r	t	η_r	t	η_r
a) Ursprüngl. Ansatz (schwach sauer):										
1. ohne Zusatz in Luftgegenwart	89,0	772,6	89,0	179,4	166,9	108,2	—	—	95,5	61,9
2. ohne Zusatz unter Luftausschluß	89,0	772,6	—	—	—	—	—	—	182,4	118,2
3. zusätzlich 0,2 Proz. H_2O in Luftgegenwart	—	—	81,5	164,3	161,0	104,3	—	—	95,9	62,2
4. zusätzlich 0,2 Proz. CH_3COOH in Luftgegenwart	79,5	690,0	50,0	100,8	117,4	76,1	92,8	60,1	78,8	51,1
b) Alkalisch gestellt, in Luftgegenwart	90,1	782,1	238,7	481,3	272,8*)	176,8	—	—	112,5*)	72,9

*) = sauer geworden.

Tabelle 46. Beeinflussung der Alterung von Benzylzellulose. 7,5proz. Benzylzellulose II in Xylol/Benzylalkohol 9:1. Messungen in K 5 bei 500 mm H_2O-Manometerdruck.

Tage bei 60°	0		12		30	
	t	η_r	t	η_r	t	η_r
a) Ursprünglicher Ansatz (sauer) in Luftgegenwart:						
1. ohne Zusatz	148,2	357,5	75,2	181,4	62,2	150,1
2. 24,2 mg Benzoylsuperoxyd zu 50 g Lösung	—	—	—	—	58,7	141,6
Unter O_2-Ausschluß:						
3. ohne Zusatz	—	—	—	—	98,4	237,4
4. 22 mg Brenzkatechin zu 50 g Lösung . . .	—	—	—	—	95,0	229,2
5. 110 mg Brenzkatechin zu 50 g Lösung . .	—	—	—	—	91,0	219,5
6. 126 mg Pyrogallol zu 50 g Lösung	—	—	—	—	94,7	228,5
7. 110 mg Hydrochinon zu 50 g Lösung . . .	—	—	—	—	99,0	238,8
8. 110 mg Resorcin zu 50 g Lösung	—	—	—	—	100,4	242,2
9. 138 mg p-Nitranilin zu 50 g Lösung . . .	—	—	—	—	105,0	253,3
b) Schwach alkalisch gestellt:						
1. ohne weiteren Zusatz in Luftgegenwart . .	150,2	362,4	146,6	353,7	145,8	351,7
2. 24,2 mg Benzoylsuperoxyd zu 50 g Lösung	—	—	—	—	60,2*)	145,0
c) Stärker alkalisch gestellt:						
1. ohne weiteren Zusatz in Luftgegenwart . .	160,3	386,7	124,2	299,6	87,6	211,3
2. ohne Zusatz unter O_2-Ausschluß	—	—	—	—	115,9	279,6

*) = sauer geworden.

tion Xylol-Dioxan, da Dioxan wegen leichter Peroxydbildung einen zusätzlichen Einfluß ausübt. Aus Tabelle 46 geht wieder die Bedeutung der Azidität bzw. Alkalität der Lösungen hervor sowie die Wirkung von Oxydantien und Antioxydantien.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Schutzwirkung der mehrwertigen Phenole in stärker alkalischer Benzylzellulose-Lösung geprüft. Die Alterung wird gänzlich unterbunden;

Tabelle 47. 7,5proz. Benzylzellulose II in Xylol-Dioxan 1:1.

Manometerdruck mm H_2O	nach Lösung K 6		30 Tage bei 20° K 6		30 Tage bei 60° K 4	
	t	η_r	t	η_r	t	η_r
200	226,5	783	91,7	317	240,0	62,0
500	89,0	773	35,6	309	95,5	61,9

bei nicht genügendem Vertreiben des Luftsauerstoffs aus den Ansätzen tritt starke Verfärbung und Viskositätszunahme bis zur Gelatinierung der Ansätze durch Sondereffekte ein, so daß exakte Messungen mit der üblichen Meßapparatur nicht zu erhalten sind.

d) Linters und regenerierte Zellulosen.

Um über die Alterungsverhältnisse der Lösungen von Zellulosen in Kupferoxydammoniak eine orientierende Übersicht zu gewinnen, sind entsprechende Lösungen von Rohlinters, sowie von α-Zellulosen aus Rohlinters wie aus Nitrozellulose E 1160 geprüft worden. Die verwendete Lösung von Kupferoxydammoniak enthielt 6 Proz. Cu und 20 Proz. NH_3. Die 0,1proz. Ansätze wurden nach etwa 10stündiger Lösung (Lösetemperatur ~5°, Luft- und Lichtausschluß) bei 20,2° gemessen und die Messungen nach den

in der Tabelle 48 angegebenen Zeiten, während welcher die Lösungen bei Zimmertemperatur in Luftgegenwart gestanden hatten, wiederholt.

Tabelle 48. Alterung von Zellulosen in Kupferoxydammoniak. Messungen in K 1 bei 500 mm H_2O-Manometerdruck.

	Stunden bei Zimmertemp.	t	η_r
Rohlinters	0	560,0	2,667
Rohlinters	24	428,2	2,039
α-Zellulose aus Rohlinters	0	334,5	1,593
α-Zellulose aus Rohlinters	31	260,0	1,238
α-Zellulose aus E 1160 . .	0	224,9	1,071
α-Zellulose aus E 1160 . .	96	223,6	1,065
Kupferoxydammoniak . .		210,0	

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß eine α-Zellulose aus einer selbst relativ hochviskosen Nitrozellulose-Type bereits einer relativ niederviskosen Zellulose-Type entspricht, woraus sich die praktische Konstanz der entsprechenden Lösung in Schweizer's Reagens erklärt. Die Bedeutung der Ergebnisse liegt im vorliegenden Fall darin, daß viskosimetrische Messungen an solchen niederpolymeren α-Zellulosen in Kupferoxydammoniak offenbar mit besonderer Genauigkeit durchführbar sind.

II. Alterung von Vinylverbindungen.

a) Ungesättigte polymere Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 49.

Tage bei 60°	K	350 mm			500 mm		
		t	η_r	CP	t	η_r	CP
2 Proz. Crêpe-Kautschuk in Benzol:							
0	5	163,6	312,3	202,7	91,0	248,0	161,1
6	5	123,8	236,3	153,4	72,0	196,2	127,4
12	5	75,8	144,7	93,9	45,6	124,3	80,7
18	5	62,6	119,5	77,6	38,8	105,7	68,7
18	4	212,0	129,9	84,3	131,0	114,5	74,4
30	4	132,2	81,00	52,5	83,6	73,1	47,5
60	4	95,4	58,46	37,9	61,8	54,0	35,1
90	4	74,8	45,83	29,7	48,5	42,4	27,5
120	4	57,8	35,42	23,0	38,8	33,9	22,0
2 Proz. Crêpe-Kautschuk in Tetralin:							
0	5	—	—	—	371,4	297;1	657,2
6	5	138,6	77,4	171,7	81,0	64,8	143,4
12	5	53,6	30,0	66,5	36,1	28,9	63,9
18	5	31,0	17,3	38,5	21,2	17,0	37,4
30	3	292,9	8,36	18,54	204,2	8,35	18,46
1 Proz. Crêpe-Kauschuk in Tetralin:							
0	3	584,6	16,68	37,00	404,8	16,55	36,60
6	3	349,6	9,98	22,13	242,8	9,93	21,95
12	3	277,8	7,93	17,58	193,8	7,92	17,52
18	3	233,2	6,65	14,77	162,8	6,66	14,72
30	3	178,6	5,10	11,30	124,4	5,09	11,25
60	3	120,9	3,45	7,65	84,5	3,46	7,64
90	3	88,4	2,52	5,60	61,8	2,53	5,59
120	3	78,1	2,23	4,94	54,4	2,22	4,92

b) Gesättigte synthetische polymere Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 50.

Tage bei 60°	K	350 mm			500 mm		
		t	η_r	CP	t	η_r	CP
2 Proz. Polyisobutylen in Benzin:							
0	5	139,4	250,6	172,7	66,8	171,6	118,2
0	4	510,4	294,3	202,9	241,8	199,3	137,3
6	4	490,4	282,8	194,9	235,2	193,9	133,6
12	4	483,6	278,9	192,2	230,9	190,3	131,1
18	4	473,0	272,7	188,0	226,2	186,5	128,5
30	4	459,4	265,9	182,6	220,3	181,6	125,1
60	4	375,0	216,2	149,0	189,6	156,3	107,7
90	4	320,6	184,9	127,4	165,4	136,3	93,9
120	4	262,4	151,3	104,3	140,8	116,1	80,0

Tabelle 51.

Tage bei 60°	K	350 mm			500 mm		
		t	η_r	CP	t	η_r	CP
5 Proz. Polystyrol in Xylol:							
0	5	369,6	715,6	458,0	229,2	634,1	405,5
6	5	348,5	674,7	431,8	217,2	600,9	384,3
12	5	343,8	665,7	426,0	214,4	593,2	379,3
18	5	340,6	659,5	422,1	212,4	587,7	375,8
30	5	337,1	652,7	417,7	210,8	583,2	373,0
60	5	335,6	649,7	415,9	210,0	581,0	371,5
90	5	336,2	651,0	416,6	210,4	582,1	372,3
120	5	336,4	651,4	416,9	210,5	582,4	372,4
5 Proz. Polystyrol in Tetralin:							
0	6	333,4	801,4	1777	211,4	728,0	1609
6	6	317,0	762,0	1690	203,4	700,5	1548
12	6	302,4	726,9	1612	195,2	672,2	1486
18	6	298,4	717,3	1591	191,6	660,0	1458
30	6	282,8	679,7	1507	181,8	626,1	1386
60	6	268,2	644,8	1430	172,2	593,0	1311
90	6	254,8	612,5	1358	162,6	560,0	1237
120	6	248,7	597,8	1326	160,0	551,0	1218

c) Gechlorte polymere Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 52.

Tage bei 60°	K	350 mm			500 mm		
		t	η_r	CP	t	η_r	CP
20 Proz. Chlorkautschuk in Tetralin:							
0	5	429,4	239,8	532,1	299,2	239,4	529,6
6	5	365,9	204,4	453,4	255,3	204,3	451,6
12	5	350,8	195,9	434,7	244,4	195,6	432,6
18	5	344,0	192,1	426,3	239,8	191,9	424,4
30	5	329,4	184,0	408,2	229,4	183,6	406,0
60	5	310,9	173,6	385,3	216,6	173,3	383,2
90	5	300,0	167,6	371,7	209,1	167,3	369,8
120	5	289,6	161,7	358,9	201,8	161,3	356,9

Fortsetzung der Tabelle 52.

Tage bei 60°	K	350 mm t	350 mm η_r	350 mm CP	500 mm t	500 mm η_r	500 mm CP
25 Proz. Chlorkautschuk in Xylol.							
0	5				164,1	453,8	290,4
6	5				143,8	398,0	254,4
12	5				140,2	388,0	248,0
18	5				139,0	384,9	246,0
30	5				137,1	379,3	242,7
60	5				136,2	377,0	241,0

Tabelle 53.
10 Proz. Vinoflex in Methylanon:

Tage bei 60°	K	350 mm t	350 mm η_r	350 mm CP	500 mm t	500 mm η_r	500 mm CP
0	4	383,7	72,20	152,5	267,6	72,07	152,0
4	4	370,4	69,68	147,2	258,2	69,54	146,6
12	4	370,0	69,62	147,1	258,0	69,49	146,5
18	4	367,7	69,19	146,1	256,5	69,08	145,6
30	4	366,3	68,84	145,6	255,4	68,79	145,0
60	4	365,8	68,78	145,4	255,2	68,73	144,9
90	4	365,4	68,75	145,2	255,6	68,84	145,1
120	4	366,4	68,95	145,6	255,8	68,89	145,3

d) Sonstige Vinylpolymerisate.

Tabelle 54.

Tage bei 60°	K	350 mm t	350 mm η_r	350 mm CP	500 mm t	500 mm η_r	500 mm CP
10 Proz. Movilith HX in Butylazetat:							
0	5	651,8	1108	807,7	443,6	1076	785,0
30	5	648,2	1102	803,2	441,2	1070	780,7
60	5	647,0	1100	801,7	440,7	1069	779,8
5 Proz. Movilith HX in Methylanon:							
0	4	488,6	91,92	194,2	330,0	88,88	187,4
30	4	489,3	92,06	194,5	330,6	89,05	187,6
60	4	490,2	92,24	194,8	331,0	89,15	187,9

e) Beeinflussung der Alterung von Vinylpolymerisaten.

1. Zusätze von Benzoylsuperoxyd.

Tabelle 55. 5 Proz. Polystyrol in Xylol.

Tage bei 60°	Manometerdruck mm H_2O	K	ohne Zusatz t	ohne Zusatz η_r	50 mg Benzoylsuperoxyd zu 100 ccm Lösung t	50 mg Benzoylsuperoxyd zu 100 ccm Lösung η_r
0	500	5	233,2	645,3	233,2	645,3
12	500	5	215,6	596,6	125,5	347,3
30	500	5	209,2	578,9	78,5	217,2

Tabelle 56.
10 Proz. Movilith HX in Butylazetat.

0	500	5	453,8	1101	453,8	1101
12	500	5	451,9	1096	446,8	1084
30	500	5	452,2	1097	439,4	1066

2. Zusätze von Antioxydantien.

Um die unterschiedliche Wirkung der Antioxydantien nach Art und Menge deutlicher hervortreten zu lassen, wurden nach einigen Vorversuchen die nachstehenden Ansätze in der Weise getätigt, daß zunächst in je 400 g einer 5proz. Lösung von Polystyrol 160 mg bzw. 200 mg Benzoylsuperoxyd gelöst wurden. Hierauf erfolgte zu je 50 g dieser Lösungen Zusatz unterschiedlicher Mengen von Antioxydationsmitteln, worauf Alterung bei 60° stattfand (Tabelle 58).

Tabelle 57.
10 Proz. Vinoflex in Methylanon.

Tage bei 60°	Manometerdruck mm H_2O	K	ohne Zusatz t	ohne Zusatz η_r	50 mg Benzoylsuperoxyd zu 100 ccm Lösung t	50 mg Benzoylsuperoxyd zu 100 ccm Lösung η_r
0	500	4			255,8	68,89
12	500	4			253,1	68,17
30	500	4			253,3	68,22

Zu 100 ccm Lösung, die bereits 4 Monate gealtert war und keine Viskositätsabnahme mehr gezeigt hatte (siehe Tabelle 53), wurden 50 mg Benzoylsuperoxyd gegeben.

Tabelle 58. Beeinflussung der Alterung von 5proz. Polystyrol-Lösung in Xylol durch Zusätze.

	160 mg Benzoylsuperoxyd zu je 400 g Lösung. Messungen in K 5 bei 500 mm Manometerdruck		200 mg Benzoylsuperoxyd zu je 400 g Lösung. Messungen in K 5 bei 500 mm Manometerdruck	
	t	η_r	t	η_r
a) Nach Ansatz	226,0	625,3	237,9	658,3
b) 12 Tage bei 60°:				
1. ohne weiteren Zusatz	140,2	387,9	127,7	353,3
2. 11 mg Brenzkatechin zu 50 g Lösung			237,0	655,8
3. 22 mg Brenzkatechin zu 50 g Lösung	221,2	612,0	233,0	644,7
4. 44 mg Brenzkatechin zu 50 g Lösung	213,5	590,8		
5. 88 mg Brenzkatechin zu 50 g Lösung	187,6	519,1	191,6	530,2
6.176 mg Brenzkatechin zu 50 g Lösung	172,3	476,8		
7. 12,6 mg Pyrogallol zu 50 g Lösung			151,8	420,0
8. 25,2 mg Pyrogallol zu 50 g Lösung			140,5	388,8
9. 11 mg Hydrochinon zu 50 g Lösung			190,8	527,9
10. 22 mg Hydrochinon zu 50 g Lösung	188,7	522,1	180,6	499,7
11. 88 mg Hydrochinon zu 50 g Lösung			172,6	477,6
12. 11 mg Resorcin zu 50 g Lösung			176,5	488,4
13. 22 mg Resorcin zu 50 g Lösung	189,0	523,0	169,8	469,8
14. 88 mg Resorcin zu 50 g Lösung	175,4	485,3		
15. 13,8 mg p-Nitranilin zu 50 g Lösung			151,1	418,1
16. 55,2 mg p-Nitranilin zu 50 g Lösung			149,6	413,9

Tabelle 59. Beeinflussung der Alterung von 5proz. Polystyrol-Lösungen in Xylol durch Oxybenzole. Messungen in K 5 bei 500 mm H_2O-Zusatzdruck.

	t	η_r
a) Nach Ansatz	212,3	587,4
b) 12 Tage bei 60°:		
1. ohne Zusatz	199,2	551,2
2. 88 mg Brenzkatechin zu 50 g Lösung	170,4	471,5
3. 88 mg Resorcin zu 50 g Lösung	167,3	462,9
4. 88 mg Hydrochinon zu 50 g Lösung	196,2	Hydrochinon wieder auskristallisiert
5. 101 mg Pyrogallol zu 50 g Lösung	172,0	475,9

III. Abhängigkeit der Filmfestigkeiten von der Alterung.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Filmprüfungen hatten lediglich den Zweck, den Einfluß der Alterung von Nitrozelluloselösungen auf die Filmfestigkeiten zu verfolgen. Es kam deshalb nicht darauf an, an den Filmen durch entsprechende Wahl der Versuchsbedingungen die optimalen Festigkeitswerte zu erzielen. Vielmehr wurde darauf gesehen, in einfacher sowie praktisch leicht reproduzierbarer Weise die Antwort auf die Fragestellung zu erhalten. Die Bedeutung der Filmherstellungsbedingungen für die mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Einfluß von Lösungsmitteln bzw. -gemischen sowie der Verdunstungs- (bzw. Filmbildungs-)Geschwindigkeit ist besonders aus den Untersuchungen von Jones und Miles (37) sowie von Wolf und Jüngling (88) bekannt. Als Lösungsmittel wurde in der vorliegenden Arbeit Methyläthylketon gewählt, das einesteils noch verhältnismäßig gut flüchtig ist, so daß die Filmtrocknung auch beschleunigt durchgeführt werden kann, andererseits aber auch die Alterung von Nitrozelluloselösungen bei 60° erlaubt. Geprüft wurden die Filme der mehrfach erwähnten polymerhomologen Reihe von Nitrozellulosen (ausgenommen E 330, da die Filme hieraus ohne geeignete Zusätze zu spröde sind), wobei das Gießen der Filme aus

1. ungealterten,
2. 30 Tage

und teilweise noch länger auf 60° erhitzten Lösungen erfolgte.

a) Herstellung der Filme.

Die Kollodium-Lösungen wurden mittels eines Filmgießers auf planparallele geschliffene Glasplatten gegossen. Die Konzentration der Lösungen betrug je nach dem Polymerisationsgrad der angewendeten Nitrozellulosen 10 bis 25 Proz. Sämtliche Lösungen waren filtriert und entlüftet. Die Trocknung erfolgte bei einer Versuchsserie nach der in der Technik üblichen Schnellmethode (89), bei einer zweiten Versuchsreihe ähnlich der von Jones und Miles (vgl. S. 200) beschriebenen Methode.

1. Schnelltrockenmethode.

Die gegossenen Proben wurden sofort in einen Trockenschrank gebracht, nach $^1/_2$ Stunde von der Glasplatte abgezogen und nun im Trockenschrank 20 Stunden bei 60° getrocknet.

2. Trockenmethode von Jones und Miles.

Die Gießproben wurden mit einer Schutzhaube so abgedeckt, daß kein direkter Luftstrom zutreten konnte. Die Filme wurden nach etwa 5 Stunden von der Glasplatte abgelöst. Temperatur und Luftfeuchtigkeit waren dabei praktisch konstant. Sodann wurden die Filme 7 Tage bei 43—46° gewässert, alsdann in 15 mm breite Streifen geschnitten und noch 3 Tage im Exsikator über P_2O_5 getrocknet.

b) Filmprüfung.

Die nach den obigen Methoden erhaltenen Filme wurden in den bekannten Schopper-Apparaten auf Reißfestigkeit, Dehnung und Falzzahl (= Doppelknicke) geprüft. Die Einspannlänge der Streifen im Zerreißapparat be-

Tabelle 60. Abhängigkeit der Knickzahlen von der Filmstärke. (Filmherstellung nach der Schnell-Trockenmethode.)

E 510		E 620		E 1440	
Stärke mm	Falzzahl	Stärke mm	Falzzahl	Stärke mm	Falzzahl
0,068	157	0,080	109	0,038	~3000
0,080	95	0,085	93	0,070	271
0,090	63	0,092	64	0,085	189

Tabelle 61. Filmfestigkeiten. (Schnelltrockenmethode).

Kollodium-Wolle	Belastung und Dehnung beim Bruch des Filmes kg/qmm Mittel	kg/qmm Höchstwerte	Proz. Dehnung Mittel	Proz. Dehnung Höchstwerte	bei der Fließgrenze kg/qmm Mittel	Proz. Dehnung Mittel	Doppelfalzungen	Stärke mm
a) Gießlösungen nicht gealtert:								
E 400	7,93	8,25	8,3	11,0	7,93	8,0	41	0,085
E 510	8,43	8,80	15,2	21,4	8,14	12,4	95	0,080
E 620	7,92	9,18	17,6	31,3	7,54	13,9	109	0,080
E 730	9,08	10,83	23,1	32,6	7,84	10,6	175	0,080
E 950	10,82	11,50	30,6	33,4	7,76	11,5	219	0,080
E 1440	10,67	12,00	22,7	28,6	9,04	11,4	189	0,085
b) Gießlösungen 30 Tage bei 60° gealtert:								
E 620	7,24	7,42	9,4	13,0	7,24	9,4	59	0,080
E 730	8,04	8,15	8,3	10,7	8,04	8,3	92	0,082
E 950	9,67	10,50	26,1	32,0	7,91	12,1	215	0,080
E 1440	10,08	12,08	30,0	38,6	7,50	12,4	173	0,080
c) Gießlösung 90 Tage bei 60° gealtert:								
E 1440	9,0	9,50	26,7	30,7	7,0	15,6	153	0,080

Tabelle 62. Filmfestigkeiten. (Methode von Jones und Miles.)

a) Gießlösungen nicht gealtert:								
E 400	8,90	9,38	5,0	6,3	8,90	5,0	25	0,080
E 510	9,81	10,98	8,0	13,5	9,81	8,0	69	0,080
E 620	10,12	10,3	9,8	12,1	10,12	9,8	92	0,080
E 730	10,82	11,83	19,0	24,4	9,43	9,5	151	0,080
E 950	11,20	11,89	22,4	25,7	9,84	10,3	243	0,080
E 1160	12,40	13,30	23,2	28,0	9,83	10,5	262	0,080
E 1440	13,25	14,67	24,1	29,3	10,25	10,3	206	0,080
b) Gießlösungen 30 Tage bei 60° gealtert:								
E 620	9,80	10,30	4,6	5,8	9,80	4,6	50	0,080
E 730	10,08	11,08	14,4	22,8	9,67	8,6	130	0,080
E 950	10,60	11,58	20,2	26,9	9,97	9,5	176	0,080
E 1160	10,86	11,78	18,8	22,6	10,08	10,9	186	0,080
E 1440	11,08	12,25	17,0	22,4	9,92	8,4	209	0,080
c) Gießlösung 180 Tage bei 60° gealtert:								
E 1440	10,27	11,0	8,5	16,0	9,77	8,5	123	0,080

trug 200 mm, die Breite 15 mm und die Streifenbreite für die Bestimmung der Falzzahl 10 mm. Die Filmdicke betrug mit wenigen, in den Tabellen angegebenen Ausnahmen $80 \pm 1\,\mu$. Das Einhalten einer bestimmten Filmstärke ist besonders für die Bestimmung der Falzzahl wichtig, da diese äußerst stark von der Filmdicke abhängig ist. Die Prüfung der Filme erfolgte im übrigen bei ziemlich gleichbleibender Temperatur (~20°) und Luftfeuchtigkeit (60 Proz. rel.). Die Senkungsgeschwindigkeit der unteren Einspannklemme des Zerreißapparates betrug 85 mm pro Minute. Von jeder Filmprobe wurden je 6—8 Einzelstreifen gemessen.

B. Versuche zur Ermittlung der Molekülgröße von Zellulosen und Nitrozellulosen.

I. Überführung einer polymerhomologen Reihe von Nitrozellulosen in Zellulosen.

a) Denitrierung.

Die Denitrierungen der bei 60° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Nitrozellulosen erfolgten nach der von Rassow und Dörr (90) gegebenen Vorschrift mit alkoholischem Ammonsulfid. Dazu wurden je etwa 5 g Nitrozellulose mit 330 ccm alkoholischer NH_4SH-Lösung (hergestellt durch Einleitung von H_2S in eine Mischung aus 400 ccm 27proz. Ammoniak und 600 ccm 96proz. Alkohol) 6 Stunden bei 20° gerührt. Dann wurde abfiltriert und erst mit kaltem, dann mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Wasser wurde mit 50 ccm Alkohol, dieser mit Benzol verdrängt. Nun wurde mit 100 ccm Schwefelkohlenstoff portionsweise gewaschen und dieser anschließend mit Äther verdrängt. Die Trocknung der denitrierten Produkte wurde bei 60° im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz vorgenommen. Gute Trocknung erwies sich als notwendig, da sonst, besonders bei den höherviskosen Typen, mehr als theoretisch mögliche Ausbeuten erzielt werden (Tabelle 63).

Tabelle 63.

Kollodiumwolle	Denitrierung					α-Zellulosebestimmung			
	Einwaage	Auswaage	gefunden Proz.	theor. Proz.	Proz. d. Th.	Einwaage	Auswaage	Proz. Ausbeute unkorr.	korr.
E 330	I. 4,9142	2,9230	59,5 } 59,25	61,02	97,1	2,0428	1,0532	51,5 } 51,6	50,1
	II. 5,0148	2,9585	59,0 }			2,0264	1,0471	51,7 }	
E 400	I. 5,0335	3,0805	61,0 } 61,15	61,54	99,3	2,0300	1,1925	58,8 } 59,3	58,9
	II. 5,0511	3,0970	61,3 }			2,0292	1,2140	59,8 }	
E 510	I. 4,9739	3,0412	61,1 } 60,8	61,54	98,8	2,0580	1,2657	61,8 } 61,5	60,8
	II. 4,9970	3,0250	60,6 }			2,0200	1,2360	61,2 }	
E 620	I. 5,0074	3,0519	60,9 }			2,0336	1,3486	66,3 } 66,1	65,4
	II. 5,1558	3,1424	60,9 } 60,9	61,54	99,0	2,0186	1,3302	65,9 }	
	III. 5,0872	3,1012	60,9 }						
E 730	I. 5,0385	3,0190	59,9 } 60,1	61,54	97,7	2,0380	1,5192	74,2 } 74,3	72,6
	II. 5,0040	3,0400	60,3 }			2,0430	1,5211	74,4 }	
E 950	I. 5,0710	3,0985	60,9 } 60,9	61,54	99,9	1,9553	1,5670	80,1 } 79,8	79,7
	II. 5,1305	3,1280	60,95 }			2,0366	1,6220	79,6 }	
E 1160	I. 5,0300	3,0683	61,0 } 61,5	61,54	100,0	2,0517	1,7434	85,0 } 84,8	84,8
	II. 5,1240	3,1772	61,9 }			2,0474	1,7285	84,6 }	
E 1440	I. 5,0960	3,2003	62,8 } 62,5	62,08	100,6	2,0382	1,7753	87,1 } 87,4	87,9
	II. 5,0150	3,1260	62,2 }			2,0315	1,7813	87,7 }	
Rohlinters	3,7730	3,7042	98,2	100,0	98,2	1,9960	1,9140	95,9 95,9	94,2
	—	—	—	—	—	1,9317	1,8320	94,8 94,8	94,8

b) α-Zellulose-Bestimmung.

Die Ermittlung des α-Zellulose-Gehaltes erfolgte an den denitrierten Produkten nach der von Fausten und Weihe (73) beschriebenen Methode der Barytresistenz. Hierzu wurden etwa 2 g Denitrierungsprodukt mit 250 ccm gesättigter Barytlauge zum Sieden erhitzt und nun eine Stunde am Rückfluß gekocht. Dann wurde noch heiß durch einen Glasfiltertiegel (1 G3) filtriert, quantitativ nachgespült, zweimal mit 5proz. Essigsäure übergossen und mit Wasser ausgewaschen. Das Wasser wurde mit Alkohol, dieser mit Äther verdrängt und nun bei 60° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die erhaltenen Analysendaten sind in Tabelle 63 zusammengestellt. Am Schluß dieser Zusammenstellung ist noch das Ergebnis der Ammonsulfidbehandlung von extrahierten Rohlinters, sowie

die Barytresistenz dieser so vorbehandelten und von nicht mit Ammonsulfid behandelten Linters aufgeführt. Die letzteren Versuche sollten dazu dienen, mit den folgenden viskosimetrischen Bestimmungen die Frage zu klären, inwieweit bei der Denitrierung und α-Zellulose-Bestimmung Abbau der Zellulose-Ketten erfolgt (Tabelle 64).

c) Viskositätsbestimmungen an unbehandelten und vorbehandelten Linters.

Die Versuche wurden getätigt, um die Beständigkeit bzw. Empfindlichkeit der Zelluloseketten gegen die Wirkung von alkoholischem Ammonsulfid und Barytlauge zu erkennen. Die Behandlung der rohen und gebleichten Linters wurde in gleicher Weise durchgeführt wie vorstehend unter Denitrierung bzw. α-Zellulosebestimmung angegeben. Die Viskositätsmessungen erfolgten wiederum in 0,1proz. Lösung in Kupferoxydammoniak, wobei in dieser Versuchsreihe wegen der größeren Empfindlichkeit der nicht bzw. wenig abgebauten Moleküle die Gegenwart von Sauerstoff vermieden wurde (Stickstoff-Atmosphäre).

Tabelle 64.
Viskositätsmessungen an Linters.

c = 0,1 Proz. 500 mm Manometerdruck K 1

	t	η_{sp}
Rohlinters, ohne Nachbehandlg.{1}	560,0	1,667
Rohlinters, mit alkoholischem NH_4SH behandelt {2}	I. 566,2 II. 558,6	1,696 1,660
α-Zellulose von Rohlinters ohne NH_4SH-Behandlung {1} . . .	334,5	0,593
α-Zellulose von Rohlinters mit NH_4SH behandelt {2}	I. 337,3 II. 332,8	0,606 0,585
α-Zellulose von gebleichten Linters	277,0	0,319

Tabelle 65. Molekulargewichte aus Viskositätsmessungen in Kupferoxydammoniak.

c = 0,1 Proz. 500 mm Manometerdruck K 1

Type	denitrierte Kollodiumwolle			α-Zellulose der denitrierten Kollodiumw.		
	t	η_{sp}	Mol.-G.	t	η_{sp}	Mol.-G.
330	214,0	0,019	6600	214,0	0,019	6600
400	214,8	0,023	8000	214,8	0,023	8000
510	215,3	0,025	8650	215,9	0,028	9700
620	216,5	0,031	10700	216,6	0,031	10700
730	219,2	0,044	15200	219,2	0,044	15200
950	220,9	0,052	18000	220,9	0,052	18000
1160	224,7	0,070	24200	224,9	0,071	24600
1440	227,6	0,084	29000	228,0	0,086	29800
Cu-oxydammoniak				210,0		

d) Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen an Zellulosen.

Der Ansatz der Lösungen erfolgte nach den vorstehend gemachten Angaben. Die Lösungen der stark abgebauten Zellulosen (Tabelle 65) waren bei den Versuchsbedingungen so wenig luftempfindlich, daß sie ohne besondere Vorsichtsmaßregeln gemessen werden konnten.

Zur Berechnung der Molekulargewichte mit Hilfe der Gleichung

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M \qquad [1]$$

mußte noch das spezifische Gewicht der Lösungen berücksichtigt werden:

$$s = 0{,}935,$$

K_m-Konstante $= 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ (74),
Grundmolekulargewicht: 162;

$$M = \frac{\eta_{sp} \cdot 16{,}2}{c \cdot 0{,}935 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}.$$

e) Titrimetrische Endgruppenbestimmungen an α-Zellulosen.

Zur quantitativen Bestimmung der Azidität wurde wie folgt verfahren:

1 g der weitgehend aschefreien α-Zellulose (0—0,08 Proz. Asche) wurde in einem weiten Reagensglas mit CO_2-freiem N_2 ausgespült, dann 20 ccm etwa n/15 Ba $(OH)_2$ und 1 g Bariumchlorid zugegeben, verschlossen, etwa 5 Stunden unter wiederholtem Schütteln stehen gelassen und sodann mit n/10 HCl unter Zusatz von Phenolphthalein auf farblos titriert. Der Endpunkt ist erst nach einigem Stehen und wiederholtem Schütteln zu erreichen, bis die überschüssige Lauge im Innern der Fasern neutralisiert ist. In genau der gleichen Weise wurde im Blindversuch der Säureverbrauch der Lauge ermittelt. Die Differenz in ccm n/10 HCl zwischen dem Blindversuch und der α-Zellulose-Titration entspricht dem zur Neutralisation der Fasersäure verbrauchten Ba $(OH)_2$.

Die Reproduzierbarkeit der Titrationen ist befriedigend. Wenn man nach der Titration in der bei der α-Zellulosebestimmung üblichen Weise die titrierte Faser mit Essigsäure und Wasser wieder auswäscht, so erhält man bei Wiederholung der wie oben durchgeführten Titration innerhalb der Fehlergrenzen wieder die gleichen Ergebnisse. In Tabelle 66 sind die Differenzen des Säureverbrauches für 1 g α-Zellulose in ccm n/10 HCl angegeben.

Tabelle 66. Endgruppen-Titration der α-Zellulosen. Einwaage: 1,000 g α-Zellulose.

Type	1 g Zellulose sind äquivalent ccm n/10 HCl Einzelwerte			Mittel	Proz. CO_2	Säurezahl	Äquivalentgew.
330	3,10	3,05		3,08	1,35	17,2	3200
400	2,43	2,48		2,45	1,08	13,7	4100
510	2,00	1,92	2,10	2,00	0,88	11,2	5000
620	1,80	1,90		1,85	0,81	10,4	5400
730	1,40	1,45	1,40	1,40	0,62	7,8	7100
950	1,15	1,15		1,15	0,51	6,4	8700
1160	0,80	0,70		0,75	0,33	4,2	13300
1440	0,60	0,65		0,63	0,28	3,5	16000

Beispiel:

Einwaage: 1,000 g α-Zellulose 730

Vorlage: 20 ccm $\frac{n}{15}$ $Ba(OH)_2$

Rücktitration mit 12,80 ccm $\frac{n}{10}$ HCl

Blindwert: **14,20** ccm $\frac{n}{10}$ HCl

Verbrauch: 1,40 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 0,0062 g CO_2

Äquivalentgewicht

$$= \frac{10000}{1,40} \text{ bzw. } \frac{56000}{7,8} \text{ bzw. } \frac{44}{0,0062} = 7100.$$

II. Konzentration und Viskosität.

Die zur Ermittlung der η—c-Funktion durchgemessenen verschiedenen Konzentrationen wurden bei jeder Nitrozellulose- und Polyvinylazetat-Type durch Verdünnung einer Stammlösung hergestellt. Die Stammlösungen wurden jeweils etwa 24 Stunden nach Ansatz filtriert, verdünnt und gemessen. Die Messungen erfolgten mit einem zusätzlichen Druck von 200, 350 und 500 mm Wassersäule. Die bei den verschiedenen Drucken erhaltenen spezifischen Viskositäten wurden bei den druckabhängigen Lösungen gegen das nach Kroepelin (86) berechnete Geschwindigkeitsgefälle graphisch dargestellt und der Grenzwert η_{sp} für $Gf \to 0$ extrapoliert. Die Konzentrationsangaben c geben stets Gewichtsprozente an; zur Ermöglichung der Umrechnung auf Volumprozente c' sowie auf Grundmolaritäten

$$c_{gm} \left(= \frac{c \cdot s \cdot 10}{\text{Grundmolekulargewicht}} \right)$$

wurden die zugehörigen spezifischen Gewichte ermittelt (s. a. S. 294).

a) Nitrozellulosen in Butylazetat.

Die Tabellen 67ff. zeigen, daß bei 10proz. Lösungen schon bei den niedrigviskosen Typen Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz bei genauen Messungen feststellbar sind. Die angegebenen Messungen bei den niedrigsten Konzentrationen sollen nur dazu dienen, die Grenzen der erreichten Meßgenauigkeit darzutun.

b) Polyvinylazetate in Butylazetat und Benzol.

Alle Messungen der Movilith-Typen wurden in Kapillare 1 ausgeführt. Die in Benzol getätigten Meßreihen waren erforderlich, um die K_m-Konstante für Polyvinylazetat in Butylazetat kennen zu lernen, da H. Staudinger entsprechende Messungen in Benzol ausgeführt hat, wobei sich der Wert $2,6 \cdot 10^{-4}$ ergab (91).

Das Verhältnis η_{sp} (Butylazetat) : η_{sp} (Benzol) wurde zu 0,9 bestimmt und die K_m-Konstante für Polyvinylazetat in Butylazetat deshalb zu $2,3 \cdot 10^{-4}$ eingesetzt.

Tabelle 67.

c	K	500 mm		350 mm		200 mm		η_{sp} ($Gf \to 0$)
		t	η_{sp}	t	η_{sp}	t	η_{sp}	
				E 330 in Butylazetat:				
10	3	135,4	15,78	193,6	15,82	339,9	15,84	15,86
1	1	166,4	0,400	237,4	0,400	416,1	0,399	0,400
0,2	1	126,5	0,065					0,065
0,1	1	122,6	0,032					0,032
				E 400 in Butylazetat:				
10	2	439,3	53,46	627,1	53,48	1101,2	53,54	53,58
1	1	205,2	0,727	293,2	0,728	513,9	0,728	0,728
0,2	1	132,4	0,114					0,114
0,1	1	125,2	0,054					0,054
0,05	1	174,0	0,026					0,026

Tabelle 67 (Fortsetzung).

c	K	500 mm		350 mm		200 mm		η_{sp} $(Gf \to 0)$
		t	η_{sp}	t	η_{sp}	t	η_{sp}	
				E 510 in Butylazetat:				
10	4	147,2	113,54	210,5	113,8	317,0	114,1	114,4
5	2	461,0	16,05	660,3	16,10	1165,8	16,22	16,35
1	1	242,7	1,043	348,0	1,052	611,2	1,055	1,062
0,5	1	170,6	0,436	243,7	0,437	428,0	0,439	0,440
0,2	1	137,0	0,153					0,153
0,1	1	127,6	0,074					0,074
0,05	1	123,0	0,035					0,035
				E 620 in Butylazetat:				
10	4	194,6	150,5	278,8	151,00	490,6	151,6	152,3
1	1	260,0	1,189	371,9	1,193	654,3	1,200	1,205
0,2	1	141,4	0,191	201,9	0,190	354,5	0,192	0,191
0,1	1	129,0	0,086					0,086
0,05	1	123,6	0,040					0,040
0,025	1	121,2	0,020					0,020
				E 730 in Butylazetat:				
10	5	449,8	1090	648,0	1099	1142,0	1106	1118
1	1	400,2	2,369	574,8	2,389	1011,4	2,401	2,42
0,5	1	231,4	0,947	330,9	0,951	581,2	0,954	0,960
0,2	1	156,0	0,313	228,8	0,314	390,2	0,312	0,313
0,1	1	136,2	0,146	194,4	0,146	340,5	0,145	0,146
0,05	1	127,2	0,071	181,3	0,069	318,8	0,072	0,071
0,025	1	123,0	0,035	175,2	0,034	307,8	0,035	0,035
				E 950 in Butylazetat:				
5	5	225,0	544,7	326,2	555,3	582,8	564,0	577
1	1	850,6	6,158	1219,9	6,192	2154,1	6,243	6,30
0,5	1	331,4	1,789	478,2	1,819	846,1	1,845	1,877
0,2	1	184,2	0,551	265,0	0,562	429,9	0,580	0,590
0,1	1	148,4	0,248	212,2	0,251	373,8	0,257	0,260
0,05	1	132,6	0,116	189,8	0,119	333,0	0,120	0,122
0,025	1	125,5	0,057	179,5	0,059	314,9	0,059	0,059
0,010	1	121,3	0,021	173,5	0,023	304,0	0,022	0,022
				E 1160 in Butylazetat:				
5	6	363,6	3796	530,2	3877	960,8	4008	4079
1	1	1640,0	12,805	2363,8	12,934	4190.0	13,09	13,24
0,5	1	520,4	3,381	751,8	3,433	1329,6	3,471	3,53
0,2	1	222,2	0,871	323,8	0,909	547,8	0,842	0,982
0,1	1	164,8	0,387	236,6	0,395	416,6	0,401	0,410
0,05	1	140,0	0,178	200,5	0,182	352,6	0,186	0,190
0,025	1	128,8	0,084	184,2	0,086	323,3	0,087	0,088
0,010	1	122,6	0,032	175,2	0,033	307,2	0,033	0,033
0,005	1	120,8	0,017	172,3	0,016	302,8	0,018	0,017
				E 1440 in Butylazetat:				
5	6	1298,0	13554	1931,5	14129	—	—	15200
2,5	5	190,8	462	283,4	480,8	516,6	499,8	522
1	2	672,0	23,85	979,7	24,367	1747,6	24,813	25,5
0,5	1	732,5	5,166	1066,8	5,290	1880,5	5,323	5,36
0,2	1	265,6	1,235	384,1	1,265	683,2	1,297	1,338
0,1	1	181,3	0,526	260,3	0,533	459,0	0,543	0,558
0,05	1	146,8	0,235	201,2	0,239	370,0	0,244	0,250
0,025	1	132,2	0,113	189,3	0,116	332,7	0,119	0,124
0,010	1	124,0	0,044	177,4	0,046	311,1	0,046	0,046
0,005	1	121,5	0,023	173,5	0,023	305,0	0,025	0,023

Tabelle 68.

c	500 mm		350 mm		200 mm		η_{sp} $(Gf \to 0)$
	t	η_{sp}	t	η_{sp}	t	η_{sp}	
			Movilith NN in Butylazetat:				
4	206,2	0,735	295,0	0,739	516,6	0,737	0,737
2	156,4	0,317	223,4	0,318	392,4	0,319	0,319
1	136,8	0,152	195,1	0,150	342,6	0,152	0,152
$^1/_2$	127,7	0,075	182,5	0,076	319,8	0,075	0,075
$^1/_4$	123,1	0,036	175,6	0,036	307,7	0,035	0,036
$^1/_8$	120,8	0,017	172,3	0,016	302,2	0,016	0,016
$^1/_{16}$	120,0	0,010	171,2	0,009	300,8	0,011	0,010
			Movilith N in Butylazetat:				
4	328,8	1,768	470,4	1,773	—	—	1,784
2	201,7	0,697	288,6	0,702	506,8	0,704	0,708
1	154,8	0,304	221,4	0,305	388,8	0,307	0,308
$^1/_2$	135,8	0,143	193,5	0,141	339,8	0,143	0,143
$^1/_4$	127,0	0,069	181,2	0,068	317,8	0,069	0,069
$^1/_8$	122,9	0,034	175,4	0,034	307,4	0,034	0,034
$^1/_{16}$	120,8	0,017	172,3	0,016	302,0	0,015	0,016
$^1/_{32}$	120,0	0,010	171,0	0,008	299,8	0,008	0,008
			Movilith H in Butylazetat:				
4	569,2	3,791	814,0	3,800	1432,8	3,818	3,828
2	282,0	1,374	403,6	1,380	709,0	1,384	1,388
1	187,8	0,581	268,5	0,583	471,0	0,584	0,585
$^1/_2$	150,2	0,264	214,3	0,264	386,1	0,265	0,265
$^1/_4$	133,7	0,125	191,0	0,126	334,3	0,125	0,125
$^1/_8$	126,0	0,061	180,0	0,061	315,2	0,060	0,061
$^1/_{16}$	122,4	0,030	175,4	0,033	306,4	0,030	0,030
$^1/_{32}$	120,8	0,017	172,3	0,016	301,8	0,015	0,015
			Movilith 115 in Butylazetat:				
4	2603	20,91	3751,6	21,120	—	—	21,58
2	786,2	5,618	1141,6	5,731	—	—	5,83
1	346,0	1,913	499,0	1,942	891,4	1,997	2,050
$^1/_2$	210,5	0,772	303,0	0,786	536,5	0,804	0,822
$^1/_4$	159,6	0,343	229,0	0,350	406,6	0,366	0,375
$^1/_8$	137,4	0,157	197,4	0,164	347,6	0,169	0,173
$^1/_{16}$	128,0	0,078	183,0	0,079	321,2	0,080	0,081
$^1/_{32}$	123,6	0,040	176,2	0,039	309,6	0,041	0,041
$^1/_{64}$	121,2	0,020	172,8	0,019	304,2	0,023	0,020
$^1/_{128}$	120,0	0,010	171,2	0,009	299,7	0,008	0,010
			Movilith HX in Butylazetat:				
4	5238,8	43,098	—	—	—	—	43,8
2	1222,0	9,286	1775,0	9,466	—	—	9,8
1	476,4	3,010	692,6	3,084	1247,6	3,195	3,30
$^1/_2$	254,2	1,140	369,0	1,175	660,0	1,219	1,262
$^1/_4$	176,6	0,487	254,9	0,503	452,4	0,521	0,540
$^1/_8$	145,0	0,220	208.2	0,228	365,9	0,230	0,235
$^1/_{16}$	131,2	0,104	188,0	0,108	330,2	0,110	0,112
$^1/_{32}$	125,0	0,052	178,5	0,052	313,8	0,055	0,054
$^1/_{64}$	121,8	0,025	174,2	0,027	304,8	0,025	0,025
$^1/_{128}$	120,2	0,012	171,6	0,012	301,2	0,012	0,012
$^1/_{256}$	119,6	0,006	170,8	0,007	299,4	0,007	0,007

Tabelle 69. Movilith NN und N in Benzol.

c	Manometer-druck mm	NN		N		c	Manometer-druck mm	NN		N	
		t	η_{sp}	t	η_{sp}			t	η_{sp}	t	η_{sp}
4	500	194,9	0,841	320,6	2,030	1	200	308,2	0,165	360,0	0,360
	350	278,6	0,845	461,3	2,055	0,25	500	110,0	0,040	114,4	0,081
	200	490,2	0,853	813,4	2,074		200			286,3	0,082
1	500	123,2	0,165	143,6	0,358	0,0625	500			107,9	0,020
	350	176,3	0,167	205,5	0,360						

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit hat zu folgenden Erkenntnissen geführt:

1. Der bei Lösungen von Kettenkomplexen zu beobachtende zeitliche Viskositätsabfall ist insofern strukturabhängig, als das Ausmaß der Viskositätserniedrigung davon abhängt, ob man:

a) Kondensationspolymere, wie Zellulosederivate;

b) ungesättigte Vinylpolymerisate, wie Kautschuk;

c) gesättigte Vinylpolymerisate, wie Vinylazetatpolymere, Polystyrole u. dgl. zugrunde legt.

Ein als beachtlich anzusehender Abbau erfolgt unter normalen Bedingungen, d. h. bei Temperaturen bis 60° C und bei Luftgegenwart, nur bei den zu a) und b) zählenden Produkten.

2. In Gegenwart aktivierten Sauerstoffs (Peroxyde) werden auch gesättigte Vinylpolymere gesteigert abgebaut.

3. Das Ausmaß des Abbaus ist unter bestimmten Bedingungen scheinbar unbegrenzt und im übrigen irreversibel. Beschleunigend wirken Temperaturerhöhung und im Falle des Vorliegens von Produkten a) neben Sauerstoff hydrolysierende Agenzien, während mechanische Einflüsse anscheinend keine Wirkung ausüben und die Konzentration auf den Verlauf der Abbaureaktionen ohne Einfluß ist.

4. Reaktionskinetisch betrachtet verläuft der Abbau so, daß in gleichen Zeiten gleich viele Bindungen gesprengt werden. Damit ist die Alterung von Kettenkomplexen in Lösung speziell dem Abbau von Nitrozellulosen durch Hitze-Druckkochung in heterogener Phase vergleichbar.

5. Anwesenheit von Antioxydantien wirkt bei Nitrozellulosen im allgemeinen günstig, d. h. stabilisierend. Bei Polystyrolen begünstigen zu hohe Zusätze eine Kettensprengung; die Antioxydantien wirken aber auch hier stabilisierend, soweit sie ausreichen, um anwesende Peroxyde unschädlich zu machen.

6. Die mechanischen Filmeigenschaften von insbesondere Nitrozellulosen erfahren eine mit der Molekülgröße zunehmende Verbesserung. Die Verbesserung macht sich dabei beim Übergang von niedrigpolymeren zu mittelpolymeren Stufen stärker bemerkbar als beim Übergang von den mittelpolymeren zu den hochpolymeren Gliedern.

7. Bei Prüfungen an Nitrozellulose-Filmen erlaubt die Vorbehandlung der Filme nach Jones und Miles eine wesentlich exaktere Charakterisierung als das übliche technische Verfahren, bei welchem die Ergebnisse durch restliche Lösungsmittelanteile und wegen geringerer Orientierung bei der Filmbildung beeinträchtigt werden.

8. Die durch Denitrierung polymerhomologer Nitrozellulosen erzielbaren Denitrierungsprodukte weisen mit Ausnahme der niedrigsten Glieder niedrigere Polymerisationsgrade auf als die zugehörigen Kollodiumwollen. Dieses auch von anderer Seite bereits festgestellte Ergebnis deutet darauf hin, daß in den Nitrozellulosen aller Wahrscheinlichkeit nach keine einfachen, sondern vernetzte Kettenkomplexe vorliegen.

9. Die aus den einzelnen denitrierten Nitrozellulosen nach der Baryt-Methode erzielbaren α-Zellulosen zeigen viskosimetrisch die gleichen Molekulargewichte, wie sie für die denitrierten Produkte festgestellt werden.

10. Dagegen ergeben die Endgruppentitrationen der betreffenden α-Zellulosen nur halb so große Molekulargewichte. Daraus ist zu schließen, daß entweder

a) die K_m-Konstante der Zellulose nicht, wie jetzt angenommen, $5 \cdot 10^{-4}$ beträgt, sondern, wie früher auch theoretisch gefordert wurde, verdoppelt werden muß, oder

b) die in den Denitrierungsprodukten anzunehmende offene oder maskierte Aldehydgruppe bei der zwecks Überführung in α-Zellulosen erfolgten Baryt-Behandlung der Canizzaroschen Reaktion unterliegt; oder

c) die offene bzw. maskierte Aldehydgruppe der Denitrierungsprodukte bei der zwecks Überführung in α-Zellulosen erfolgten Baryt-Behandlung eine Oxydation zur Karboxylgruppe erfährt.

Im Falle a) würden die für die denitrierten Produkte bzw. die α-Zellulosen unter Zugrundelegung der K_m-Konstante $5 \cdot 10^{-4}$ ermittelten viskosimetrischen Molekulargewichte zu halbieren sein.

Im Falle b) dagegen würde man die aus der Endgruppentitration abgeleiteten Molekulargewichte zu verdoppeln haben.

Im Falle c) endlich wären die viskosimetrisch ermittelten Werte für die Molekulargewichte der denitrierten Produkte bzw. der α-Zellulosen zu halbieren, indem die Möglichkeit besteht, daß die aus konstitutiven Gründen als einbasisch anzusehenden Zellulose-Fasersäuren in ähnlicher Weise wie Fettsäuren durch Vermittlung der Karboxylgruppe zu auch in Lösung beständigen Bimolekülen assoziiert sind.

Eine Entscheidung darüber, welche der diskutierten Möglichkeiten zutrifft, ist auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich.

11. Eine Nachprüfung der für die Viskositäts-Konzentrationsfunktion aufgestellten Formeln von Philippoff und Heß bzw. von Fikentscher bzw. von Bredée und de Booys ergab nur für die Beziehungen der letzteren eine unter Umständen als einigermaßen befriedigend anzusehende Konstanz.

12. Es wurde eine graphische Beziehung aufgestellt, welche die sofortige Ablesung der „Molekulargewichte" auf Grund einer viskosimetrischen Messung an Systemen zwar an sich bestimmter, aber höherer Konzentrationen zuläßt. Diese Beziehung ist speziell aufgestellt für Nitrozellulosen (Meßsysteme nach Belieben 1-, 5- oder 10proz.) und für Vinylazetatpolymere (Meßsysteme nach Belieben 1- oder 4proz.).

* * *

Für die Anregung zur vorliegenden Arbeit und stets gerne gewährte Ratschläge spreche ich dem Vorstand der Technologischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Leipzig, Herrn Prof. Dr. J. Scheiber, meinen verbindlichsten Dank aus. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. A. Küntzel, Darmstadt, für das gezeigte Interesse.

Schrifttum:

1. J. Scheiber und O. Baier, Kolloid-Beih. **43**, 363 (1936).
2. E. Süring, Diss. (Dresden und Leipzig 1937).
3. C. Piest, Angew. Chem. **24**, 970 (1911); W. Will, Angew. Chem. **32**, 135 (1919); W. v. Neuenstein, Kolloid-Z. **39**, 88 (1926); J. W. McBain, C. E. Harweg und L. E. Smith, J. physik. Chem. **30**, 312 (1926); K. Heß, Die Chemie der Zellulose (Berlin 1928), 373; H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), 504; S. Glückmann, Kolloid-Z. **76**, 84 (1926); J. Sakurada und M. Shojino, Kolloid-Z. **68**, 300 (1934); H. Staudinger und E. Sorkin, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1565 (1937); DRP. 359311, USAP. 1400430, 1553494, 1770108, 1795918; O. Fritze, Diss. (Darmstadt 1937), 43; A. A. Morosow und A. W. Pamfilow, Ref. Kolloid-Z. **84**, 375 (1938).
4. Zum Beispiel Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 7. Aufl. (Dresden und Leipzig 1923), 191.
5. W. Biltz und A. v. Vegesack, Z. physik. Chem. **73**, 508 (1910).
6. Arndt, Kolloid-Beih. **6**, 201 (1914); E. Hatscheck und R. S. Jane, Kolloid-Z. **38**, 33 (1926); C. Andrade und J. W. Lewis, Kolloid-Z. **38**, 260 (1926); Wo. Ostwald und R. Auerbach, Kolloid-Z. **38**, 261 (1926); **43**, 155 (1927); F. F. Nord, O. M. v. Ranke-Abonyi und G. Weiß, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1148 (1932); F. E. M. Lange und F. F. Nord, Biochem. Z. **278**, 173 (1935); F. F. Nord, Z. Elektrochem. **41**, 519 (1935).
7. P. v. Schröder, Z. physik. Chem. **45**, 75 (1903); A. Nagorny, Kolloid-Z. **41**, 123 (1923); M. Frankel, Z. physik. Chem. **167**, 17 (1927); Kolloid-Z. **45**, 355 (1928); Biochem. Z. **240**, 149 (1931); Gorkum, Kolloid-Z. **3**, 84 (1908); Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **60**, 159 (1932); Wo. Ostwald und W. W. Stuart, Kolloid-Z. **78**, 324 (1927); O. M. Ranke-Abonyi und F. F. Nord, Kolloid-Z. **58**, 198 (1932); Gerngroß-Goebel, Chemie u. Techn. d. Leim- u. Gelatine-Fabr. (Dresden und Leipzig 1933); W. Simon, Chemiker-Ztg. **61**, 877 (1937); Mosimann, Angew. Chem. **50**, 900 (1937); S. M. Liepatow und Mitarbeiter, Chem. Zbl. **1938**, II, 2239.
8. Vgl. z. B. K. Freudenberg, Naturwiss. **27**, 21 (1939).
9. Vgl. J. Scheiber und O. Baier, Kolloid-Beih. **43**, 401 (1936).
10. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 2288 (1938); Chemiker-Ztg. **62**, 753 (1938).
11. J. Scheiber und O. Baier, Kolloid-Beih. **43**, 390 (1936).
12. S. Werndt, Diss. (Leipzig 1930); S. Ragowin und M. Schlachover, Kolloid-Z. **78**, 224 (1937).
13. W. v. Neuenstein, loc. cit.
14. J. W. Mc Bain und Mitarbeiter, loc. cit.
15. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), 131.
16. H. Staudinger, Buch, S. 56.
17. K. Wolf und O. Fritze, Diss. (Darmstadt 1937), 80.
18. K. Freudenberg und W. Kuhn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 484 (1932); K. Freudenberg und G. Blomquist, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 2082 (1935).
19. A. af Ekenstam, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 549, 553 (1936); vgl. auch S. Schmidt-Nielsen, Ref. Papierfabrikant **36**, 131 (1938).
20. H. Staudinger, Cellulosechem. **15**, 66 (1934).
21. H. Fikentscher und H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 135 (1929).
22. H. Hibbert und J. L. Parsons, Cellulosechem. **7**, 97 (1926); W. Weltzien und Tobel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2024 (1927); W. Waentig, Papierfabrikant **26**, 64 (1928); E. Schelber, Melliands Textilber. **16**, 787 (1935); H. Staudinger, Buch S. 414, Papierfabrikant **36**, 379 (1938); H. Staudinger und J. Jurisch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 2283 (1938).
23. J. Scheiber und A. Naltsas, Diss. Naltsas (Leipzig 1930).
24. P. Eckert, E. Herr und E. Swatek, Papierfabrikant **36**, 282 (1938); ferner: Brit.P. 328044.
25. Vgl. z. B. Ref. über Kautschuktechnologische Konferenz London 1938 in Angew. Chem. **52**, 155 (1939).
26. Vgl. auch H. Staudinger, Buch S. 165, 204.
27. H. Dostal und H. Mark, Z. physik. Chem. Abt. B **29**, 299 (1935); Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 25 (1937); Angew. Chem. **50**, 348 (1937); Staudinger und Frost, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 2351 (1935); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **30**, 379 (1935); Angew. Chem. **51**, 192, 749 (1938); G. V. Schulz und E. Husemann, Angew. Chem. **50**, 767 (1937); Z. physik. Chem.

Abt. B **34**, 187 (1936); Abt. B **39**, 246 (1938); W. Jorde, Mh. Chem. **70**, 193 (1937); W. Jorde und H. Mark, Z. physik. Chem. Abt. A **179**, 23 (1937); H. Dostal, Mh. Chem. **70**, 409 (1937); J. W. Breitenbach und H. Rudorfer, Mh. Chem. **70**, 37 (1937); J. W. Breitenbach, A. Springer und K. Horeischy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1438 (1938); Suess, K. Pilch und H. Rudorfer, Z. physik. Chem. Abt. A **179**, 361 (1937); Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 287 (1937); D. E. Strain, Chem. Zbl. **1938** II, 678; Vogel, Chemiker-Ztg. **62**, 51 (1938).

28. Moureu und Dufraisse, Chem. Zbl. **1931** II, 3278; S. Hilpert und Niehaus, Angew. Chem. **47**, 86 (1934).
29. J. W. Breitenbach, A. Springer und K. Horeischy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1438 (1938).
30. H. Staudinger, Buch S. 423.
31. H. Stobbe und G. Posnjak, Liebigs Ann. Chem. **371**, 259 (1909); J. Löbering, Ref. Chemiker-Ztg. **62**, 448 (1938); H. J. Henk, Melliands Textilber. **19**, 730 (1938); Chem. Zbl. **1938** II, 3762.
32. J. Scheiber, Farbe und Lack **1934**, 326.
33. K. Heß, Cellulosechem. **14**, 122 (1933); A. V. Blom, Kolloid-Z. **61**, 234 (1934); Lenze und Rubens, Kunststoffe **21**, 1, 57, 109, 158 (1931); Wachholtz, Wilborn und Fink, Farben-Ztg. **37**, 514, 550, 582 (1932).
34. J. Scheiber, Farbe u. Lack **1928**, 26; Werner und Engelmann, Angew. Chem. **42**, 438 (1929); H. J. Rocha, Kolloid-Beih. **30**, 230 (1930); R. O. Herzog und A. Deripasko, Cellulosechem. **13**, 25 (1932); A. J. Medwedeff, Kunststoffe **23**, 249, 273 (1933); Jones und Miles, Soc. chem. Ind. **52**, 252 T (1933); D. Krüger, Cellulosechem. **14**, 120 (1933); Fausten und Weihe in Berl-Lunge: Chem. Techn. Untersuchungsmethoden **5**, 940, 8. Aufl. (Berlin 1934); IG-Broschüre: Kollodiumwolle (Frankfurt a. M. 1934); Sh. L. Bass und T. A. Kauppi, Chem. Zbl. **1937** II, 4262; S. D. Douglas und W. N. Stoops, Ref. Farbe u. Lack **1936**, 596; H. Staudinger und E. Sorkin, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1565 (1937); O. Fritze, Diss. (Darmstadt 1937).
35. Fausten und Weihe in Berl-Lunge: Chem. Techn. Untersuchungsmethoden **5**, 941, 8. Aufl. (Berlin 1934).
36. H. Wolff, Farben-Ztg. **37**, 1637 (1932); Wolf und Jüngling, Diss. Jüngling (Darmstadt 1935)
37. Jones und Miles, Soc. chem. Ind. **52**, 252 T (1933).
38. A. Fausten und A. Weihe in Berl-Lunge: Chem. Techn. Untersuchungsmethoden **5**, 783 8. Aufl. (Berlin 1934); H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose (Berlin 1932), 48.
39. H. Staudinger, Buch S. 18.
40. Zum Beispiel K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (Leipzig 1930); H. Saechtling, Hochpolymere organische Naturstoffe (Braunschweig 1935); M. Ulmann, Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe (Dresden und Leipzig 1936); ferner K. H. Meyer und van der Wyk, Helv. chim. Acta **19**, 218 (1936); Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 545 (1936); Kolloid-Z. **76**, 278 (1936); dagegen H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1168 (1936); ferner A. Dobry, Kolloid-Z. **81**, 190 (1937); Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **81**, 195 (1937); dagegen H. Staudinger, Kolloid-Z. **82**, 129 (1938).
41. W. Haller, Kolloid-Z. **49**, 74 (1929); **56**, 257 (1931); **61**, 26 (1932); R. Eisenschitz, Z. physik. Chem. Abt. A **158**, 78 (1932); **163**, 133 (1933); W. Kuhn, Z. physik. Chem. Abt. A **161**, 1, 427 (1932); Kolloid-Z. **62**, 269 (1933); **68**, 14 (1934); **76**, 258 (1936); Angew. Chem. **49**, 858 (1936); H. Mark, Z. Elektrochem. **40**, 449 (1934); E. Guth und H. Mark, Mh. Chem. **65**, 93 (1934); E. Guth, Angew. Chem. **50**, 868 (1937); J. Sakurada, Naturwiss. **25**, 523 (1937).
42. K. Heß, C. Trogus, L. Atkin und J. Sakurada, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 427 (1931); weitere Lit. in M. Ulmann, loc. cit. S. 22; W. K. Farr, Chem. Zbl. **1936** I, 2656, 3772.
43. K. Heß und K. H. Lung, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 815 (1938).
44. K. H. Meyer und H. Mark, loc. cit.; Ch. G. Boissonas und K. H. Meyer, Helv. chim. Acta **20**, 783 (1937); K. H. Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 273 (1937); H. Mark, Papierfabrikant **36**, 57 (1938).
45. O. L. Sponsler und W. H. Dore, Colloid Symposium Monogr. **1926**, 174; Übersetzung: Cellulosechem. **11**, 186 (1930).
46. Th. Lieser, Liebigs Ann. Chem. **483**, 132 (1930); **511**, 128 (1934); **522**, 56 (1936); **528**, 276 (1937); **532**, 94 (1937); Chemiker-Ztg. **60**, 387 (1936); Kolloid-Z. **81**, 234 (1937); Angew. Chem. **50**, 416 (1937); dagegen H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2514 (1937).
47. H. Staudinger, Buch S. 88.
48. E. Berl und R. Klaye, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **2**, 381 (1907). C. Piest, Angew. Chem. **24**, 970 (1911); G. Leysieffer, Kolloid-Beih. **10**, 145 (1918); Schiemann und Kühne, Cellulosechem. **15**, 78, 93 (1934).
49. H. Staudinger, Buch S. 501 ff., Cellulosechem. **15**, 66 (1934); Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1993, 2296 (1937); Papierfabrikant **35**, 233 (1937).
50. E. Schmidt und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 503 (1927); Naturwiss. **19**, 376, 1006 (1931); Cellulosechem. **13**, 129 (1932); Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 2037 (1934); **69**, 366 (1936); **70**, 2345 (1937).
51. W. N. Haworth und H. Machemer, J. chem. Soc. A, 2270 (1932); W. N. Haworth, Ber. Dtsch. chem. Ges. (A) **65**, 43 (1932).
52. Vgl. K. Heß, Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter (Leipzig 1928), 455; Ch. Dorée, Die Methoden der Zellulose-Chemie (London 1933); F. Micheel, Chemie der Zucker und Polysaccharide (Leipzig 1939).
53. W. Weltzien und K. Nakamura, Liebigs Ann. Chem. **440**, 290 (1924).
54. L. Vignon, Bl. [3] **19**, 790 (1898); A. Nastukoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3589 (1901); C. G. Schwalbe und E. Becker, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 545 (1921); Zellstoff u. Papier **1**, 100 (1921); E. Heuser und F. Stöckigt, Cellulosechem. **3**, 74 (1922); H. Pringsheim, Cellulosechem. **2**, 61 (1921); Angew. Chem. **35**, 348 (1922); S. M. Neale und W. A. Springfellow, Chem. Zbl. **1938** I, 898.

55. L. Vignon, Bl. [3] **19**, 811 (1898); E. Heuser und F. Stöckigt, Cellulosechem. **3**, 61 (1922).
56. K. Freudenberg und E. Braun, Liebigs Ann. Chem. **460**, 289 (1925); K. Freudenberg und E. Plankenstein, Naturwiss. **26**, 124 (1938).
57. K. Heß, Angew. Chem. **49**, 843 (1936); Papierfabrikant **36**, 333 (1938); Chemie-Kongreß Rom 1938: Ref. Chemiker-Ztg. **62**, 493 (1938); K. Heß und Fr. Neumann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 710, 721, 728, 734 (1937); E. Leckzyck, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 829 (1938); Heß und Weltzien, Liebigs Ann. Chem. **442**, 49 (1925); vgl. auch H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1451 (1937); Papierfabrikant **36**, 562 (1938).
58. C. G. Schwalbe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1347 (1907); Angew. Chem. **23**, 924 (1910); Die Chemie der Zellulose (Berlin 1911), 625.
59. M. Bergmann und H. Machemer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 316, 2304 (1930).
60. K. Heß, K. Dziengel und H. Maaß, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1922 (1930); K. Freudenberg, W. Kuhn, Dürr, Bolz und Steinbrunn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1527 (1930); S. Ragowin und M. Schlachover, Angew. Chem. **48**, 647 (1935).
61. H. Staudinger, Buch S. 462, 491.
62. O. Schwarzkopf und J. Weiß, Cellulosechem. **15**, 29 (1934); s. auch S. M. Neale und W. A. Springfellow, Chem. Zbl. **1938** I, 898; M. Lüdtke, Techn. u. Chem. d. Papier u. Zellstoff **31**, 37 (1934); Papierfabrikant **32**, 508, 529 (1934); Biochem. Z. **268**, 372 (1934); **285**, 78 (1936); Angew. Chem. **48**, 650 (1935).
63. H. Staudinger, Papierfabrikant **36**, 388 (1938).
64. L. Vignon, Bl. [3] **25**, 131 (1901); E. Lunge und J. Bebié, Angew. Chem. **14**, 537 (1906); E. Berl und R. Klaye, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **2**, 381 (1907); Bumcke und Wolffenstein, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2502 (1899); H. Ost, Angew. Chem. **19**, 999 (1906).
65. Vgl. z. B. O. Fritze, Diss. (Darmstadt 1937).
66. H. Staudinger, Buch S. 513; Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937); Papierfabrikant **35**, 233 (1937); S. Ragowin und M. Schlachover, Angew. Chem. **48**, 647 (1935); dagegen Okada, Cellulosechem. **10**, 120 (1929).
67. C. Piest, Angew. Chem. **24**, 970 (1911).
68. E. Berl und R. Klaye, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **2**, 381 (1907).
69. G. Leysieffer, Kolloid-Beih. **10**, 145 (1918).
70. G. Jayme und P. Schorning, Papierfabrikant **36**, 244 (1938).
71. FAK (Merkblatt 7), Papierfabrikant **32**, 521 (1934).
72. C. G. Schwalbe und E. Becker, Zellstoff und Papier **1**, 100 (1921).
73. A. Fausten und A. Weihe in Berl-Lunge, Chem. Techn. Untersuchungsmethoden **5**, 942, 961 (Berlin 1934).
74. H. Staudinger und G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937); H. Staudinger und R. Mohr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).
75. H. Staudinger, Buch S. 489.
76. J. Sakurada, Kolloid-Z. **63**, 311 (1933); **64**, 195 (1933); **82**, 345 (1938).
77. W. Philippoff und K. Heß, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 639 (1937); Z. physik. Chem. Abt. B **31**, 237 (1936).
78. H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31, 43 (1937).
79. H. Fikentscher, Cellulosechem. **13**, 58, 71 (1932).
80. R. Houwink und K. H. Klaassens, Kolloid-Z. **79**, 138 (1937).
81. A. Einstein, Ann. Physik (4) **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911); Kolloid-Z. **27**, 137 (1920).
82. Sv. Arrhenius, Z. physik. Chem. **1**, 285 (1887).
83. F. Baker, J. chem. Soc. **103**, 1653 (1913).
84. S. Papkow, Kunststoffe **25**, 253 (1935).
85. H. Staudinger und R. Mohr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).
86. H. Kroepelin, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3056 (1929).
87. K. H. Meyer und A. v. d. Wyk, Z. Elektrochem. **40**, 446 (1934); Helv. chim. Acta **18**, 1067 (1935); **19**, 218 (1936); Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 545 (1936); Kolloid-Z. **76**, 278 (1936).
88. Jüngling, Diss. (Darmstadt 1935).
89. IG.-Broschüre, Kollodiumwolle (Frankfurt a. M. 1934), 25.
90. Rassow und Dörr, Z. prakt. Chem. **108**, 113 (1924).
91. H. Staudinger, Buch S. 104.

Aus der Medizinischen Fakultät der Universität Lille.

Elektrolyse und Elektroosmose in Gelatine.

Von Jean Swyngedauw (Lille, Frankreich).[1] (Eingegangen am 14. Juli 1939)

Die Eigenart der bei der Elektrolyse von Gelatine auftretenden Erscheinungen hat die Aufmerksamkeit einer ganzen Reihe von Forschern erregt, die durch den besonderen physikalischen und chemischen Charakter dieses Stoffes angezogen wurden, welcher durch seine tierische Herkunft wie auch infolge seiner Zwitterstellung zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand den tierischen Geweben ähnelt. Leider ist die Gelatine in ihrer Zusammensetzung kein gut definiertes System und enthält eine Menge ionenbildender Verunreinigungen, die nach Art und Menge je nach der Herstellungsweise variieren, was die schlechte Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Versuchsergebnissen erklärt.

Die Untersuchungen über Elektrolyse in Gelatinegelen, die sich in der Literatur vorfinden und tatsächlich nicht zusammenpassende und

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

einander bisweilen widersprechende Resultate erbracht haben, lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Da sind zunächst einmal diejenigen, die sich beschäftigen mit den Erscheinungen der Quellung und der Entquellung, die von E. Doumer (1914), F. Michaux (1923), von P. Happel, R. Ed. Liesegang und O. Mastbaum (1929) und S. Veil (1932) aufgezeigt worden sind. Je nach dem Autor und ganz sicher auch je nach der Qualität der verwandten Gelatine wurde Quellung und Entquellung einmal an der Anode, das andere Mal an der Kathode oder auch zwischen den Elektroden beobachtet.

Weiter gehören hierher: die Anomalien in der Ionenwanderung, die nach Weiß (1896) auf Freiwerden von Säure oder Alkali in einiger Entfernung von den Elektroden hindeuten oder auch, nach Gillet (1923), auf Anomalien der Überführungszahlen der Ionen zurückzuführen sind, die je nach der Feldstärke einer Variation vom einfachen bis zum vierfachen Werte fähig sein sollten.

Eine Hauptrolle spielt bei diesen Erscheinungen offenbar die Elektroosmose. Um 1905 hatte J. Perrin ihr Auftreten in der Gelatine nachgewiesen und hatte zeigen können, daß sie in sauren Gelen nach dem positiven Pole zu gerichtet ist, in alkalischen dagegen nach dem negativen hin. Allerdings scheinen die Ergebnisse neuerer Untersuchungen von Chanoz und Ponthus (1934) darauf hinzudeuten, daß auch in sauren Gelen die Elektroosmose bisweilen in Richtung nach dem negativen Pol hin verläuft. In quantitativer Beziehung wurde die Erscheinung genau studiert von Glixelli und Stoltzman, die im einzelnen zeigen konnten, daß die Berechnung des elektrokinetischen Potentials nach der Formel von Helmholtz-Smoluchowski zu Werten führt, die bei Verdünnung des Gels eine ganz beträchtliche Zunahme aufweisen; ein Umstand, der die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Doppelschicht zu erschüttern scheint, mit deren Existenz man ja nach der klassischen Anschauung die Erscheinung der Elektroosmose erklärt.

p_H-Messungen in Gelatinegelen.

Bevor an eine Beobachtung der Elektrolyse von Gelatinegelen gedacht werden kann, ist zunächst einmal die Kenntnis einer genauen Methode zur p_H-Bestimmung notwendig. In 10proz. Gelatinelösungen ist ein Vergleich der verschiedenen kolorimetrischen und elektrometrischen Methoden durchgeführt worden, wobei mit Wasserstoff-, Chinhydron-, Antimon- und Glaselektroden gearbeitet wurde. Die Schlußfolgerungen aus diesen Versuchen sind folgende:

1. Zu den kolorimetrischen Methoden ist zu bemerken, daß gewisse Farbstoffe aus verschiedenen Gründen abzulehnen sind. So gibt das Bromphenolblau sehr ungenaue Resultate, weil sein Farbton in Gelatine häufig schwankt. Schlecht arbeiten weiterhin die Nitrophenole, wahrscheinlich deshalb, weil die Farbnuancen infolge der gelben Farbe der Gelatine nicht gut wahrzunehmen sind. Dagegen ergeben die Farbstoffe von Clark und Lubbs ziemlich übereinstimmende Resultate, die auch von den mit der Wasserstoffelektrode ermittelten Werten nur um weniger als 0,1 Proz. abweichen.

2. Die Glaselektrode und die Chinhydronelektrode liefern Werte, die sich untereinander wie auch von den mit der Wasserstoffelektrode erhaltenen Ergebnissen um weniger als 0,04 p_H unterscheiden. Wegen ihrer bequemen Handhabung und der Möglichkeit, sie auch zur p_H-Bestimmung bei einem Gel in der Kälte anwenden zu können, wurde in dieser Untersuchung fast ausschließlich die Chinhydronelektrode benützt.

3. Die Antimonelektrode scheint für die Gelatinegele wegen des systematischen Fehlers nicht brauchbar zu sein, den ihre Anwendung mit sich bringt.

Versuchsanordnung zur Beobachtung der Elektrolyse in Gelen.

Die angewandte Technik wurde im Hinblick auf die Möglichkeit gewählt, die Einflüsse des Stromdurchgangs von denen der Diffusion der Elektrolysenprodukte unterscheiden zu können. Zu diesem Zwecke wurde das Gel auf den Objektträger eines Mikroskops aufgegossen und durch parallele Rinnen geteilt, die zur Aufnahme der verschiedenen später der Elektrolyse unterworfenen Untersuchungsflüssigkeiten dienten. Die Methode wird durch die Betrachtung einiger Einzelfälle rasch verständlich werden.

1. Elektrolyse eines Gels aus handelsüblicher Gelatine vom p_H 7; Füllung der Rinnen: n/10 NaCl-Lösung oder destilliertes Wasser.

Bei der Elektrolyse zwischen Rinnen mit n/10 NaCl ist wenige Minuten nach Schließen des Stromkreises die Bildung einer Quellungszone in der Nähe des kathodischen Ufers der zentralen Gelplatte zu beobachten, in der Gegend des anodischen Ufers dagegen tritt eine Entquellungsfalte auf. Werden die Rinnen mit destilliertem Wasser beschickt, entsteht die Quellung auf dem anodischen Ufer, die

Schrumpfung auf dem kathodischen. Dies gilt für alle Gele, deren p_H höher liegt als 4,7.

2. Elektrolyse eines Gels vom $p_H < 4{,}7$. Füllung der Rinnen: n/10 NaCl-Lösung oder destilliertes Wasser.

Hierbei kehren sich alle bereits beschriebenen Erscheinungen um, wie es auch schematisch die Fig. 1 zeigt.

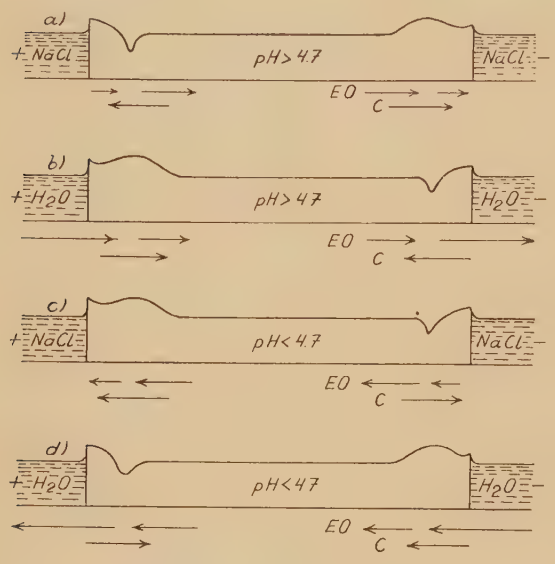


Fig. 1. Verteilung der Quellungs- und Entquellungszonen bei der Elektrolyse eines Gelatinegels vom p_H ca. 4,7 zwischen Rinnen, die mit Wasser oder Kochsalzlösung (0,01 n oder 0,1 n) gefüllt waren. EO→ bezeichnet Richtung und Stärke der Elektroosmose; C→ bezeichnet die Richtung des Konzentrationsgradienten.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Beobachtungen lassen sich leicht auf Grund einer einzigen Überlegung deuten, daß nämlich das Feld in der Nachbarschaft der chloridhaltigen Rinne infolge der Diffusion des Elektrolyten beträchtlich geschwächt wird, während es anderseits in der Nachbarschaft der mit destilliertem Wasser gefüllten Rinne verstärkt wird als Folge der Diffusion der Elektrolyte aus dem Gel nach der Rinne zu. Da die Elektroosmose dem angelegten Felde proportional verläuft, ist ohne weiteres einzusehen, daß — da ja zwei benachbarte Zonen von ungleichen Elektrofiltrationsströmen durchflossen werden – an der Zonengrenze Anhäufung von Flüssigkeit, also Quellung, auftreten muß, wenn eine schnelle Strömung (der Elektroosmose) auf ein Gebiet geringerer Fließgeschwindigkeit auftrifft und so gewissermaßen gestaut wird. Liegt dagegen der umgekehrte Fall vor, daß — in Richtung der Osmose — ein schnelleres Abströmen auf ein langsames Zufließen folgt, so muß die Grenzlinie zwischen den Zonen an Flüssigkeit verarmen, also Entquellung zu beobachten sein. Durch Anwendung dieser Regel auf die verschiedenen Versuchsergebnisse, wie sie schematisch in Fig. 1 wiedergegeben sind, lassen sich diese ungezwungen deuten.

Elektrolyse eines Gels, das durch Rinnen mit einer Füllung von Säure oder Alkali unterbrochen ist.

1. Werden die Rinnen in einem Gel vom $p_H < 4{,}7$ mit Säure oder in einem Gel vom $p_H > 4{,}7$ mit Alkali gefüllt, dann unterscheiden sich die bei der Elektrolyse auftretenden Erscheinungen kaum von dem Fall, bei welchem neutrale Elektrolyte verwandt wurden. Dagegen zeigen sie in den beiden im folgenden referierten Fällen ein ganz anderes Verhalten.

2. Elektrolyse eines Gels vom $p_H > 4{,}7$; Füllung der Rinnen: Säure.

Aus Gründen der Einfachheit sei von einer isoelektrischen Gelatinelösung ausgegangen, die (vgl. Abschnitt Herstellung) von jeder ionenbildenden Verunreinigung befreit und durch Zusatz von 0,23 Millimol Alkali pro Gramm Gelatine auf ein p_H in der Gegend von 7 gebracht worden ist.

Schon wenige Augenblicke nach Stromschluß erfährt das Gel in der unmittelbaren Umgebung jeder der beiden Rinnen eine starke Quellung.

Auf der Seite der Kathode wandert diese Quellung im Verlauf der Elektrolyse allmählich in das Gel hinein, und zwar zunächst schnell, später immer langsamer (8—10 mm im Laufe einer Stunde). Auf der der Anode zugewandten Seite dagegen bleibt die Quellung auf einen schmalen Streifen beschränkt, der sich nur über 5—6 mm im Sinne der Feldlinien des Stromes vorwärtsbewegt und dabei nach einigen Minuten eine deutlich abgegrenzte Depression oder Senkung hinter sich läßt.

Ohne Zweifel entspricht die Bildung dieser Senkung auf der Anodenseite dem Vorgang, der bei der Diffusion eines neutralen Salzes zu beobachten ist, zeigt aber dabei ganz neue, abweichende Züge: Anstatt sich auf einer Stelle scharf auszuprägen und auf einem Gebiet, das wenige Millimeter nicht überschreitet, einer vollkommenen Entwässerung zuzustreben, ist im vorliegenden Falle die Depression weniger tief (höchstens $^1/_4$ der gesamten Schichtdicke) und breitet sich in dem Maße, wie die Elektrolyse fortschreitet, regelmäßig und gleichförmig in Richtung nach der Kathode hin aus.

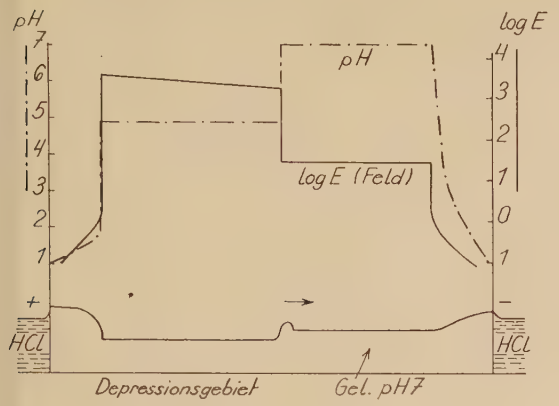


Fig. 2. Elektrolyse eines Gels vom p_H 7 zwischen HCl-Rinnen.

Die Begrenzung dieser Zone der anodischen Entquellung gegen die Kathode stellt sich als eine feine, vollkommen gerade, den Rinnen parallel verlaufende Linie dar. Der Übergang vom ursprünglichen Gel zu dieser gesenkten Zone ist scharf ausgeprägt. Im Schnitt zeigt sich die Trennungskante betont durch eine leichte Überhöhung, etwa so, als ob die Gelatine hier vor der Entquellung eine kurze Periode der Quellung durchgemacht habe. Wird die Spannung während der Elektrolyse konstant gehalten, dann geschieht die Vergrößerung dieser Depression zunächst schnell, um sich allmählich zu verlangsamen.

Die anodische Quellung jenseits der Depressionszone zeigt keinerlei Tendenz zu wandern. Im einzelnen läßt sich sagen, daß die Begrenzung der ersteren, wenn die Elektrolyse bei konstanter Stromstärke durchgeführt wird, etwa 15 Minuten nach Beginn des Versuchs bereits völlig unbeweglich geworden ist. Dabei ist die Trennungskante zwischen dem Quellungspolster und der anodischen Depressionszone, ungeachtet des Dickenunterschiedes der beiden Gebiete, sehr scharf ausgeprägt. Die Trennungslinie verläuft gerade, scharf abbrechend und wie mit dem Messer abgeschnitten.

Diese Erscheinungen treten immer in gleicher Weise auf, ganz gleichgültig, was für eine Säure in die Rinnen eingebracht wird.

3. Elektrolyse eines Gels vom $p_H < 4{,}7$ zwischen Alkalirinnen.

Auch hierbei wird von einer isoelektrischen Gelatinelösung von 7,5 Proz. ausgegangen, die durch Zusatz von n/1 HCl im Verhältnis von 0,3 Millimol pro Gramm trockener Gelatine angesäuert wurde. Das p_H einer solchen Lösung liegt bei 4,12. Das auf dem Objektträger gebildete Gel wird der Elektrolyse zwischen Rinnen unterworfen, die mit n/10 NaOH gefüllt sind. Die Ränder des Gels saugen sich voll Alkali und erleiden auf jeder Seite eine starke Quellung. Auf der Anodenseite rückt die Quellungszone langsam aber stetig vor. Auf der anderen, der kathodischen Seite, steht der Quellungsstreifen nach einer Wanderung von 3—4 mm still, und man sieht, wie sich jenseits davon eine deutlich begrenzte Entquellungszone entwickelt, die nun ihrerseits unter Bedingungen vorrückt, die durchaus denen identisch sind, die wir soeben für die anodische Depression bei der Elektrolyse eines Gels vom $p_H > 4{,}7$ festgestellt haben: Die Grenzkante der vorrückenden Depressionszone ist in gleicher Weise durch ein leichtes Relief markiert, das im allgemeinen nicht so hoch ist wie das bei der anodischen Depression auftretende. Das unmittelbar neben der Rinne gebildete Quellungspolster hat, genau wie oben, keine Tendenz zu wandern und bleibt etwa 15—20 Minuten nach Beginn des Versuchs in einer Ausdehnung von 5—6 mm unverändert, vorausgesetzt, daß die Stromstärke unverändert gehalten wird.

Auch hier bleibt der äußere Eindruck der Erscheinungen unbeeinflußt von der Natur der in die Rinnen eingebrachten Alkalien.

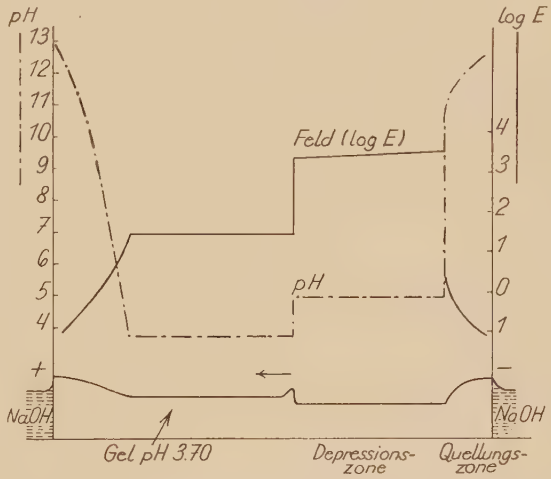


Fig. 3. Elektrolyse eines Gels vom p_H 3,7. Füllung der Rinnen mit NaOH.

Direkte Elektrolyse von Gelatinegelen zwischen Platinelektroden.

Die Bildung von anodischen wie auch kathodischen Entquellungszonen ist nach den eben diskutierten Tatsachen im Falle der Elektrolyse eines Gels vom $p_H > 4{,}7$ an die Gegenwart irgendeiner Säure auf der Anodenseite geknüpft oder bei der Elektrolyse eines Gels, dessen p_H unterhalb 4,7

liegt, an die Anwesenheit eines beliebigen Alkalis auf der Kathodenseite des Gels.

Man erhält also in allen Fällen bei der Elektrolyse eines Gels von beliebigem p_H zwischen zwei Rinnen, von denen die eine auf der Seite der Anode mit irgendeiner Säure, die andere auf der der Kathode zugewandten Seite mit einer beliebigen Alkalilauge gefüllt ist, ein begrenztes Entquellungsgebiet. Liegt das p_H des Gels oberhalb 4,7, dann nimmt die Depressionszone ihren Ausgang von der säureerfüllten anodischen Rinne her, ist dagegen das Gel saurer, als dem p_H 4,7 entspricht, dann entsteht die Depression von der alkalischen Kathodenrinne aus. Diese Tatsachen werden durch das Experiment bestätigt.

Diese Bedingungen stellen sich nun aber bei einer Elektrolyse zwischen Platinelektroden ganz automatisch ein. Die an der Anode freiwerdenden sauren Elektrolysenprodukte spielen hier die Rolle der mit Säure gefüllten Rinne, während die an der Kathode entstehenden alkalischen Stoffe die Funktion der alkalischen Rinne übernehmen. Ebenso veranlaßt die Elektrolyse zwischen Platinelektroden, ganz gleichgültig, wo das ursprüngliche p_H des Gels liegt, die Bildung einer begrenzten Entquellungszone, die, je nachdem, ob das Gel sauer oder alkalisch in bezug auf den isoelektrischen Punkt ist, ihren Ursprung an der Kathode oder an der Anode hat. Diese Erscheinung legt schon den Gedanken nahe, die Depression könne vielleicht isoelektrisch sein.

Elektrolyse eines isoelektrischen Gels zwischen Platinelektroden.

1. Das Gel ist frei von Neutralelektrolyten. Der Stromdurchgang verursacht keinerlei Formänderung des Gels, und wenn das Austrocknen beispielsweise durch Aufgießen einer Schicht Petroleum verhindert wird, dann kann der Strom beliebig lange durch das Präparat hindurchgeschickt werden.

2. Das Gel enthält eine mittlere Menge Neutralelektrolyte. (Die NaCl-Konzentration liegt unterhalb 0,02 n.) Nach einigen Minuten bemerkt man, wie sich, von jeder Elektrode aus fortschreitend, eine Depressionszone bildet, die sich genau wie die in Zusammenhang mit den alkalischen oder sauren Gelen beschriebenen Depressionen vorwärtsbewegt. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit bleibt ständig gleich, wenn die Stromstärke unverändert gehalten wird.

Unter den Versuchsbedingungen (NaCl) ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der anodischen Depression geringer als die der kathodischen. Die Elektrolysenprodukte reichern sich in der Nachbarschaft der Elektroden an und verursachen die Bildung einer Schwellung von 5—10 mm Länge. Es entstehen also, von einer Elektrode aus betrachtet, fünf aufeinanderfolgende Zonen (Fig.4a), die sich durch ihren Quellungsgrad unterscheiden: Quellungspolster unmittelbar anschließend an jede Elektrode, dann folgen die beiden Depressionsgebiete, die voneinander durch eine Zone unveränderten Gels getrennt sind, welche in dem Maße, wie die Elektrolyse fortschreitet, immer kleiner wird und schließlich ganz verschwindet. Diese Zonen sind voneinander durch scharfe, geradlinige, zu den Elektroden parallele Grenzlinien getrennt, die um so feiner und schärfer ausgeprägt sind, je höher die bei der Elektrolyse angewandte Stromstärke ist.

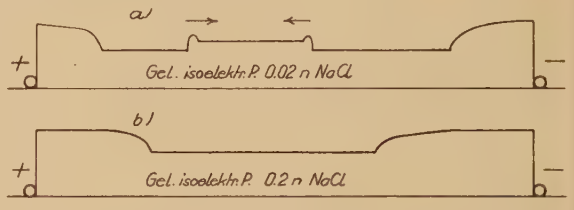


Fig. 4. Elektrolyse des isoelektrischen Gels zwischen Platinelektroden. a) Probe mit einer mittleren Menge NaCl. b) Probe mit einer großen Menge NaCl.

3. Das Gel ist sehr reich an Neutralelektrolyten (Konz. 0,1 n). Die Quellungspolster breiten sich in diesem Falle sehr schnell aus, und die anodischen und kathodischen Depressionszonen bilden sich nicht mehr (vgl. Fig. 4b). Hierbei sei darauf aufmerksam gemacht, daß die Verschiebung des sauren Quellungspolsters von der positiven Elektrode her eine Elektroosmose vortäuscht, die nach dem negativen Pol zu gerichtet ist. Von dieser Feststellung her muß man an die Deutung des Falles gehen, der von Chanoz und Ponthus berichtet wird und bei dem in einem sauren Gel eine scheinbar nach dem negativen Pol hin gerichtete Elektroosmose auftrat.

Die nicht so einfach liegenden Fälle von Gelen, deren p_H nicht beim isoelektrischen Punkt liegt und die einen Neutralelektrolyten enthalten, lassen sich leicht aus diesen besonderen Beispielen durch Überlagerung der Effekte ableiten, so daß man auf diese Weise die von Doumer, Michaud oder S. Veil beschriebenen Ergebnisse wiederfindet.

Physikalisch-chemische Eigenschaften der Depressionszonen.

Es wurden verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften der anodischen oder katho-

dischen Depressionszonen untersucht, die sich bei der Elektrolyse zwischen Platinelektroden bilden, und zwar sowohl bei neutralelektrolytfreien Gelen, deren p_H über oder unter 4,7 lag, als auch bei isoelektrischen Gelen, die einen Neutralelektrolyten enthielten.

1. Ausbreitungsgeschwindigkeit der Depressionen. Die experimentelle Untersuchung hat ergeben, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser Zonen der Stromstärke proportional geht, dagegen umgekehrt proportional der pro Volumeinheit Gelatine in dieser enthaltenen Zahl Moleküle Alkali, Säure oder daraus gebildeter Salze oder Salzmischungen.

2. Entquellung in den Depressionszonen. Diese Bestimmung wurde mit Hilfe eines Sphärometers an 3,3proz. Gelen durchgeführt, die äquivalente Mengen (0,23 Millimol pro Gramm trockene Gelatine) KOH, NaOH oder LiOH enthielten. Unter diesen Versuchsbedingungen wurde der relative Schwund des Gels, welcher als Maßstab der Entquellung angesehen wurde, zu 0,108 für das kaliumhaltige, zu 0,144 für das natriumhaltige und zu 0,211 für das lithiumhaltige Gel gefunden. Die Bedeutung dieser Messungen wird alsbald klar werden.

Trotzdem ist diese Methode bei stärker konzentrierten Gelen nicht anwendbar. Die Hauptuntersuchung der Entquellung, die eine große Bedeutung im Hinblick auf die Deutung des Mechanismus der Elektroosmose besitzt, ist nach einer anderen, einer Gewichtsmethode, die weiter unten beschrieben werden soll, durchgeführt worden.

3. Messung der Feldstärke in den Präparaten. Diese Untersuchung wurde ausgeführt mit Hilfe zweier unpolarisierbarer Sonden von konstantem Abstand, deren Potentialdifferenz mittels eines Potentiometers festgestellt wurde, während sie bei der Elektrolyse in verschiedene Gebiete des Gels eingebracht wurden. Diese Messung hat beträchtliche Unterschiede in der Feldstärke zutage gefördert, die zwischen Punkten, die nur um Bruchteile eines Millimeters auseinanderliegen, in der Größenordnung von 1:2000 variieren kann. Vor allem hat diese Untersuchung den außerordentlichen Widerstand der Gelatine in den Depressionsgebieten gezeigt: Ganz gleichgültig, wieviel Säure oder Alkali bei den bereits referierten Versuchen in das Gel eingebracht wurde, der Widerstand in den Depressionszonen war immer der gleiche. Er betrug für ein 4proz. Gel etwa 10^5 Ohm/cm/cm².

4. Messung des p_H. Man kann zu diesem Zwecke die kolorimetrische Methode verwenden, indem man ein Tröpfchen eines geeigneten Indikators (Bromkresolgrün) in irgendeinen Punkt der Depression bringt. Im Laufe der Elektrolyse läßt sich dann feststellen, daß das p_H der Depressionen in deren ganzer Ausdehnung unverändert bleibt, ebenso ändert sich nichts in der Nähe der Elektroden oder in der Nachbarschaft der Grenzlinie. Dieser p_H-Wert ist immer gleich, ohne Rücksicht darauf, welche Menge Säure oder Alkali ursprünglich in das Gel eingebracht wurde. Sein Absolutwert liegt stets bei 4,8. Diese Ergebnisse sind durch Messungen mit der Chinhydronelektrode erhärtet und bestätigt worden.

Der hohe Widerstand der Depressionen und der immer gleiche, bei 4,8 liegende p_H-Wert in diesen Zonen legt den Gedanken nahe, daß die Gelatine sich hier genau in ihrem isoelektrischen Punkte befindet, eine Annahme, die durch die direkte Messung der Elektroosmose bestätigt wird.

Die Bildung eines Gebietes mit dem p_H des isoelektrischen Punktes ist schon von von Happel, R. Ed. Liesegang und O. Mastbaum auf Grund ihrer Beobachtungen vorausgesagt worden.

Diskussion der Ergebnisse.

Es sollen an dieser Stelle nur die Grundgedanken für die Deutung der Gesamtheit dieser experimentellen Ergebnisse gegeben werden. Dabei muß man die folgenden Faktoren berücksichtigen:

1. Diffusion, die bereits ohne Strom vorhanden ist.

2. Modifikation der Ionisation des Gels in dem säure- oder alkaligetränkten Gebiet, möglicherweise mit Umkehrung des Vorzeichens, von dem die Elektroosmose abhängt.

3. Beträchtliche Schwächung des Feldes wie auch der Elektroosmose in der Nachbarschaft der Rinnen.

4. Verschiebung der sauren oder alkalischen Zone unter dem Einfluß des Feldes. Letzteres läßt ja die H^+- oder OH^--Ionen nur dann wandern, wenn diese vor sich — im Sinne ihrer Wanderung — ein Milieu vorfinden, das an Neutralelektrolyten oder zumindest an beweglichen Ionen mit entgegengesetztem Vorzeichen reich ist.

Ist das Milieu dagegen sehr arm an Ionen, dann wirkt das Feld praktisch überhaupt nicht auf die H^+- und die OH^--Ionen, die sich nur dann fortbewegen könnten, indem sie ihre Anionen oder Kationen mit sich zögen.

Der Mechanismus der Entstehung der isoelektrischen Depression ist in dem Falle leicht zu erfassen, wo die Elektrolyse zwischen zwei aneinandergedrückten Stücken Gel verläuft, die in

folgender Weise präpariert wurden. Von Neutralelektrolyten freie isoelektrische Gelatine wird in jedem der beiden Stücke mit einer äquivalenten Menge HCl und NaOH versetzt (0,30 Millimol pro Gramm Gelatine, was den p_H-Werten 4,15 und 8,05 entspricht).

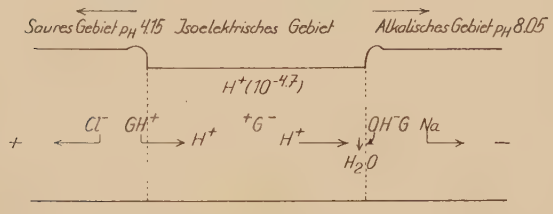


Fig. 5. Schema der Bildung der isoelektrischen Zone an der Grenze zweier aneinandergedrückter Gele während der Elektrolyse. Das p_H der einen Probe liegt bei 4,15, das der anderen bei 8,05.

Man kann dann die Bildung einer Depression feststellen, die sich von der Trennungslinie der beiden Gele aus gleichzeitig in Richtung nach der Anode und nach der Kathode ausbreitet. Der Strom der Cl-Ionen des sauren Gels ist nach der Kathode gerichtet und zieht dabei — infolge eines Mechanismus, der noch diskutiert werden wird — Wasser mit sich. Jedesmal, wenn ein Cl^--Ion ein GH^+-Ion zurückläßt, macht dieses ein H^+-Ion frei, welches sich durch die isoelektrische Zone nach dem alkalischen Gel hin bewegt. Dort verbinden sich die H^+-Ionen mit den GOH^--Ionen und ergeben Wasser, während gleichzeitig die von dem Felde mitgeführten Na^+-Ionen den Stromtransport in dem alkalisch gemachten Gel fortsetzen. Der Stromtransport geschieht also in dem sauren Gebiet nur durch die Cl^--Ionen, in dem isoelektrischen Gebiet ausschließlich durch die H^+-Ionen, die sich dort in einer Konzentration von $10^{-4,7}$ vorfinden und in dem alkalischen Anteil nur durch die Na^+-Ionen, da bei dem p_H 6,85 die H^+- und OH^--Ionenkonzentration zu vernachlässigen ist.

Herstellung von isoelektrischen Gelatinegelen auf elektrochemischem Wege.

Die im vorstehenden beschriebene Untersuchung führt zu einer äußerst einfachen und gewissermaßen automatisch verlaufenden Methode der Darstellung isoelektrischer und vollkommen neutralelektrolytfreier Gelatine. Es genügt dazu, daß ein 10—20proz. Gelatinegel in einer rechtwinkligen (9×12) Küvette der Elektrolyse zwischen Platinelektroden unterworfen wird. Nach 2- bis 3tägiger Elektrolysendauer kann man eine zentrale entquollene Zone entnehmen, die etwa 50—70 Proz. des ursprünglichen Gels darstellt. Dieser Anteil ist isoelektrisch und die ionenbildenden Verunreinigungen sind gewissermaßen ausgewaschen. Weiteres nochmaliges Elektrolysieren genügt, um das Gel auch von den letzten Spuren von Elektrolyten zu befreien, die es etwa noch enthalten könnte. Eine derart extrahierte Gelatine besitzt einen Aschegehalt, der unter 0,05 mg, bezogen auf 1 Gramm trockene Gelatine, liegt.

Dieser Vorgang, der eine Elektrodialyse ohne Membran darstellt, verläuft viel schneller und genauer als die chemischen Methoden, die zur Voraussetzung haben, daß der isoelektrische Punkt feststehe, während er doch, wie wir beobachten konnten, von einer Gelatine zur andern merklich schwankt (4,7 bis 5,2). Diese Arbeitsweise wurde auch auf die Darstellung anderer Proteine beim isoelektrischen Punkt angewandt; ihre Ausbeute ist sehr schlecht bei Kasein, liefert aber ausgezeichnete Resultate bei Ovalbumin.

Mechanismus der Elektroosmose.

Die systematische Untersuchung der Elektroosmose wurde mit Hilfe einer Apparatur durchgeführt, die aus der Perrin'schen entwickelt wurde. Es konnte gezeigt werden, daß die Gelatine in den Depressionsgebieten keine meßbare Elektroosmose zeigt, weiter wurde die Veränderung der Erscheinung in Abhängigkeit vom p_H, von der Gelatinekonzentration und der Natur der in das Gel eingebrachten Ionen messend verfolgt.

Nach der von Helmholtz zur Erklärung der Elektroosmose in porösen Körpern vorgeschlagenen Hypothese sollte die Erscheinung auf die Ladung der Wandung der Kanälchen zurückzuführen sein, welche den porösen Körper erfüllen. Die beweglichen Ionen der erfüllenden Flüssigkeit, welche die entgegengesetzte Ladung tragen, sollten gegenüber der Wandung eine Doppelschicht bilden, die eine Art geladener Hülle darstellt, welche die Flüssigkeit in den Kanälchen umschließt und unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes die eingeschlossene Flüssigkeit mit sich führen sollte.

Die auf Grund dieses Schemas vorgeschlagene Formel gestattet die Berechnung der Geschwindigkeit v der Hülle als Funktion der elektrischen Ladung der Wandung (des Grenzflächenpotentials) σ, der Dicke d der Doppelschicht, der mittleren Viskosität η der Flüssigkeit zwischen den Lagen der Doppelschicht und E, dem elektrischen Feld im Diaphragma:

$$v = \frac{Ed\sigma}{\eta},$$

σ wird nicht direkt gemessen, sondern man ver-

wendet das Produkt $d\sigma$ aus der Gleichung für das elektrokinetische Potential:

$$\zeta = \frac{4\pi d\sigma}{\varepsilon}$$

ε stellt hier die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit dar und ζ hat ja eine durchaus diskutable Bedeutung. Im allgemeinen mißt man nicht einmal v, sondern $\Delta = vs$, worin s als die wirksame Oberfläche des porösen Diaphragmas pro cm², die für die Flüssigkeit durchgängig ist, bezeichnet wird.

Man hat nun festgestellt, daß die Formel wenigstens bei porösen Körpern und bei Kapillaren sich annähernd in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen befindet, vielleicht infolge der Mannigfaltigkeit der Parameter. Bei den Gelatinegelen dagegen steht die Mehrzahl der von uns aufgezeigten Tatsachen in formellem Widerspruch zu dieser Annahme. Von den auffallendsten Beobachtungen seien nur zwei hier angeführt.

1. Elektrolyse eines isoelektrischen Gels, welches einen Neutralelektrolyten enthält. Diese Erscheinung kann nur erklärt werden durch das Auftreten einer doppelten Elektroosmoseströmung, wobei ein Teil von den Anionen, der andere von den Kationen mitgeführt wird. Nun handelt es sich aber hierbei um ein isoelektrisches Gel, das heißt also um eines, das überhaupt keine systematische Ladung besitzt. Es kann sich somit auch keine bewegliche geladene Hülle bilden, die nach dem Helmholtzschen Mechanismus die Verschiebung des Wassers erklären könnte.

2. Variation der Elektroosmose in Abhängigkeit von der Natur des in das Gel eingebrachten Ions. Es sei einmal die Elektroosmose in drei Gelen von gleicher Konzentration und gleichem p_H (etwa 7) verglichen, die durch Zusatz äquivalenter Mengen KOH, NaOH oder LiOH (0,23 Millimol pro Gramm Gelatine) zu drei identischen Proben isoelektrischer, von Neutralelektrolyten befreiter Gelatine hergestellt wurden. Diese drei Gele befinden sich in gleichen Zuständen und sollten sich nach der Hypothese von Helmholtz nur in der Art der Hülle der beweglichen Ionen unterscheiden. Die Elektroosmose sollte für jede Probe proportional der Beweglichkeit des entsprechenden Alkaliions verlaufen und dementsprechend Werte zeigen, die von Li (Beweglichkeit 3,4) über Na (Beweglichkeit 4,5) bis zu K (Beweglichkeit 6,6) ansteigen. Das Experiment jedoch ergibt ein genau umgekehrtes Resultat: Die Elektroosmose eines zehnproz. Gels, gemessen in 10^{-6} ccm pro cm² in der Sekunde für ein Feld von 1 V/cm liefert für KOH den Wert 24,7, für NaOH 25,6 und für LiOH 29,4. Da die Lithiumionen nur etwa halb so beweglich sind wie die Kaliumionen, muß man schließen, daß sie doppelt soviel Wasser mitführen können wie die letzteren — eine Feststellung, zu der man ganz zwanglos auch durch die Relativwerte des Hydratationskoeffizienten kommt, der ebenfalls über zweimal so groß für das Lithiumion wie für das Kaliumion ist.

Indirekte Messung der Elektroosmose.

Das aus einer Messung der Elektroosmose abgeleitete Ergebnis wurde durch einen Versuch bestätigt, der direkt auf Erfahrungstatsachen der Elektrolyse basiert.

Zu diesem Zwecke sei nochmals die Elektrolyse eines Gelatinegels zwischen Platinelektroden betrachtet, das als Elektrolyten nur Na^+ enthält. In dem Gebiet der isoelektrischen Depression ist die Elektroosmose gleich Null, in dem noch unveränderten Anteil des Gels ist sie gleichförmig und nach dem Pol zu gerichtet. Ihre Größe wird gemessen an der Volumenverringerung, die der Teil des Gels in einer Sekunde erleidet, der an der Grenze der beiden Zonen der Entquellung unterliegt. Diese Volumenverringerung wird dargestellt durch das Produkt aus der Ausbreitungsgeschwindigkeit der isoelektrischen Depression und der Entquellung. Wir sind also in der Lage, die beiden Faktoren zu trennen, deren Produkt die Elektroosmose ergibt: $\Delta = v \cdot s$

1. die lineare Geschwindigkeit der Strömung,

2. das Volumen des pro cm³ Gel freigemachten Wassers (das durch die gleiche Zahl dargestellt wird, wie der für die Strömung pro cm² durchlässige Querschnitt).

1. Die Strömungsgeschwindigkeit. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der isoelektrischen Depression, bezogen auf ein Feld von 1 Volt pro cm ergibt die Beweglichkeit der in das Gel eingebrachten Na-Ionen. Die Messung dieser Geschwindigkeit und die Bestimmung des Feldes, die bereits durchgeführt wurde, gibt uns also eine direkte Methode zur Ermittelung der Beweglichkeit der Ionen in der Gelatine an die Hand. Diese Beobachtung wurde für verschiedene Gelatinekonzentrationen und Ionenarten durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Fig. 6 wiedergegeben. Bei einer Gelatinekonzentration von 25 Proz. beträgt die experimentell festgestellte Beweglichkeit deutlich die Hälfte des theoretischen Wertes für Wasser; in Gelen von 3 Proz. liegt der experimentell festgestellte Wert nur um 10 Proz. nied-

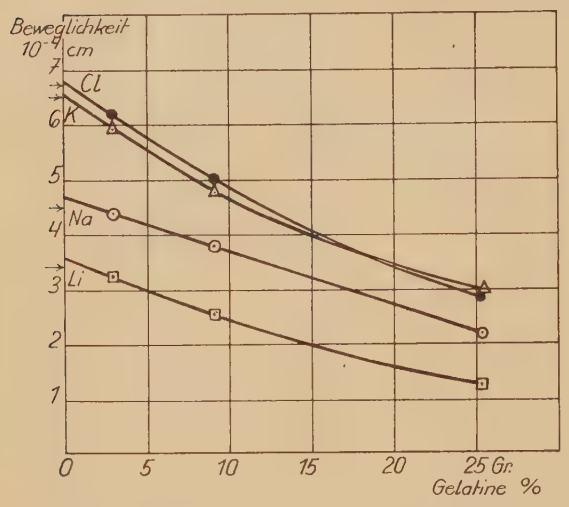


Fig. 6. Ionen-Beweglichkeiten von K, Na, Li und Cl in Abhängigkeit von der Gelatinekonzentration. Die theoretischen Beweglichkeiten in Wasser sind durch die Pfeile an der Ordinate angedeutet.

riger. Die durch Extrapolation gefundenen Werte der Beweglichkeit in destilliertem Wasser weichen nur um 2 bis 3 Proz. von den theoretischen ab. Die Methode ist also weit besser als die von Lodge oder Wetham angewandte, die in wässerigen Lösungen gearbeitet haben, um die Ionenbeweglichkeiten direkt zu bestimmen.

2. Entquellung. Die durch Messungen mit dem Sphärometer ermittelte Entquellung im isoelektrischen Gebiet liefert einen sehr direkten Beweis, daß die dem Gel durch äquivalente Zusätze der drei Alkaliionen entzogenen Wassermengen deutlich vom einfachen bis zum doppelten Wert variieren, wenn man vom K zum Li übergeht. Dies wird auch durch die Gewichtsmethode bestätigt, deren Beschreibung im nächsten Abschnitt erfolgt.

Grundlage der Gewichtsmethode.

Es sei zunächst ein isoelektrisches Gel betrachtet, das einen Neutralelektrolyten AM (Fig. 4a) enthält. Wir verfolgen die Elektrolyse während einiger Minuten, nachdem das mittlere Gebiet unveränderten Gels verschwunden ist, bis wir sicher sind, daß die Gelatine wirklich den isoelektrischen Punkt erreicht hat, das heißt also, daß sie kein Anion A^- und auch kein Kation B^+ mehr enthält. Dann finden sich bestimmt alle Anionen A^- des Präparats in Form der Säure AH in der anodischen Schwellung und alle Kationen B^+ als BOH in der kathodischen. Sind diese Bedingungen erfüllt, teilen wir das Gel in drei Teile von gleicher Länge. Der mittlere Anteil enthält dann ausschließlich isoelektrische Gelatine ohne irgendein Ion des Salzes. In den beiden äußeren Teilen dagegen befinden sich einerseits der Gesamtbetrag der Kationen samt dem von diesen mitgeführten Wasser, anderseits sämtliche Anionen und das entsprechende Wasser. Jeder einzelne der drei Anteile wird nun im ganzen in einen Nickeltiegel eingebracht, gewogen, während 48 Stunden in einem Trockenschrank bei 115° getrocknet und hierauf von neuem gewogen. Auf diese Weise erhält man die in jeder Probe enthaltene Trockengelatine und die Wassermenge.

Mit p_i sei die im inneren Anteil enthaltene Wassermenge, mit g_i die trockene Gelatine bezeichnet; dann ist $k = \frac{p_i}{g_i}$ die von einem Gramm trockner Gelatine in dem isoelektrischen Gebiet gebundene Wassermenge.

p_a bedeute die gesamte Wassermenge und g_a die Gesamtmenge trockner Gelatine in dem Abschnitt, der der Anode zunächst liegt.

Wenn dieser Abschnitt sich wie der isoelektrische verhielte, würde er $k\,g_a$ Wasser enthalten. Die Differenz $D_a = p_a - k\,g_a$ stellt also die Wassermenge dar, die durch alle im ursprünglichen Gel enthaltenen Anionen ihm zugeführt worden ist. Wenn nun in gleicher Weise mit p_c und g_c die entsprechenden Mengen Wasser und Gelatine in dem kathodischen Teil bezeichnet werden, dann ist durch die Differenz $D_c = p_c - k\,g_c$ die von den sämtlichen im Ausgangsgel enthaltenen Kationen mitgeführte Wassermenge gegeben.

G steht für die Gesamtmasse Gelatine der drei Segmente ($G = g_i + g_a + g_c$) und n für die Anzahl der Mole Salz, die im ursprünglichen Gel enthalten sind (pro Gramm trockene Gelatine), dann ist die Anzahl H_c der Mole Wasser, die, bezogen auf ein Mol Salz, zur Kathode mitgeführt wurden:

$$H_c = \frac{D_c}{18Gn} = \frac{p_c - k\,g_c}{18Gn}.$$

Wir haben mit drei verschiedenen Gelkonzentrationen gearbeitet, deren Wassergehalt, bezogen auf trockene Gelatine, 3, 11 und 35 betrug; das heißt in Gramm Gelatine auf 100 g Gel 25 Proz., 8,5 Proz. und 2,8 Proz.

Die Operationen wurden für jede Konzentration an Gelen mit äquivalentem Gehalt an HCl, KOH, NaOH, LiOH, KCl, NaCl, LiCl wiederholt, und zwar für 0,20 Millimol pro Gramm Gelatine.

Es ist nicht möglich, in dieser Zusammenfassung auf die technischen Einzelheiten einzugehen, die bereits in der Originalarbeit diskutiert worden sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle I

Tabelle I.

Konzentration der Gelatine	HCl	KOH	KCl	NaOH	NaCl	LiOH	LiCl
25 Proz. Kationen		0,051	0,068	0,087	0,098	0,138	0,170
		14,2	18,3	24,2	27,2	38,3	47,2
Anionen	0,036		0,055		0,041		0,039
	10		15,3		11,4		10,8
8,3 Proz. Kationen		0,39	0,38	0,80	0,803	1,21	1,15
		108	106	222	223	336	319
Anionen	0,45		0,39		0,44		0,45
	125		108		122		125
2,9 Proz. Kationen		3,26	2,30	4,54	3,83	5,74	4,81
		904	611	1260	1063	1592	1337
Anionen	4,02		2,20		2,58		2,42
	1118		638		716		672
2,3 Proz. Kationen			0,81		1,30		1,63
			900		1145		1810
Anionen			0,52		0,49		
			690		550		
1,7 Proz. Kationen			1,32		1,60		2,31
			1470		1770		2560
Anionen			0,95		1,09		1,06
			1050		1210		1180

zusammengestellt. Die erste Zahl in jedem Kästchen gibt die Wassermenge in Gramm an, die durch die in das Gel pro Gramm trockne Gelatine eingebrachten Anionen oder Kationen mitgeführt wird.

Mit Hilfe dieser Werte ist eine Berechnung der Wassermoleküle, die von jedem Ion mitgeführt werden, leicht möglich (zweite Ziffer in jedem Kästchen). Die Ergebnisse werden zum Teil noch graphisch wiedergegeben. In 25proz. Gelen ist

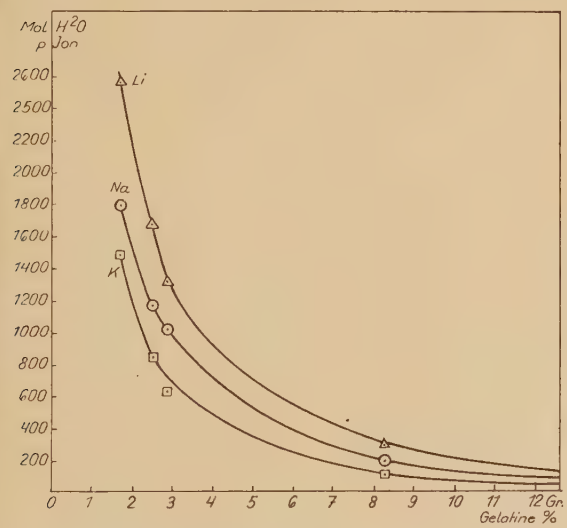


Fig. 7. Anzahl der Wassermoleküle, die von jedem K-, Na- und Li-Ion bei verschiedenen Gelkonzentrationen transportiert werden.

die Anzahl der von jedem Ion transportierten Wassermoleküle von der gleichen Größenordnung wie die gewöhnlich angenommenen, nach der Methode von Washburn berechneten Hydratationskoeffizienten. Bei steigender Verdünnung des Gels steigt die von jedem Ion mitgeführte Wassermenge allmählich an und wächst schließlich asymptotisch. Für die Konzentration 1,7Proz. Gelatine, die schwächste Konzentration, die wir experimentell untersuchen konnten, beträgt die Anzahl der von einem jeden Kaliumion mitgeführten Wassermoleküle 1500, jedes Na-Ion bewegt 1800 und jedes Li-Ion 2600 (Fig. 7).

Diskussion.

Man könnte sich nun Gedanken über ein solches Endresultat machen, das so stark von den mit anderen Methoden ermittelten Ergebnissen abweicht, deren Zahlenangaben niemals über einige zehn Moleküle pro Ion hinausgehen. Diese Diskrepanz ist aber nur scheinbar; denn aus den mannigfachsten Gründen haben die verschiedenen Forscher nur konzentrierte Lösungen untersucht. Die von Barborowski, Velisek und Wagner in verdünnteren Lösungen durchgeführten Untersuchungen gestatten bereits eine ganz beträchtliche Steigerung der Hydratation vorauszusagen. Diese Forscher trennen nach der Methode von Remy den Anoden- und den Kathodenraum durch eine Pergamentmembran ab und bestimmen die Volumänderung eines jeden Abteils nach Durchgang eines Farads. Dabei ziehen sie die

durch die Membran hindurch verlaufende Elektroosmose in Rechnung. Sie konnten auf diese Weise feststellen, daß bei ständig zunehmender Verdünnung der Lösungen bis zur Normalität Null der Wassertransport beim Kaliumion vom Einfachen bis auf das Zehnfache ansteigt, aber es war ihnen nicht möglich, den Anteil der Elektroosmose zu eliminieren, da sie deren Wert nicht objektiv bestimmen konnten.

In gleicher Weise deutet R. Trehin auf Grund einer mächtigen Steigerung der Hydratation der Ionen die gleichsinnig verlaufende Zunahme des molekularen Extinktionskoeffizienten des Cl-Ions bei 2000 Å. Die beträchtliche Steigerung der Hydratation der Ionen, die bei der Elektrolyse mit wachsender Verdünnung festgestellt werden konnte, findet sich also auch bei anderen Vorgängen wieder.

Dieses Ergebnis zieht weitere interessante Schlüsse nach sich im Hinblick auf den Zustand, in welchem sich das Wasser in den Gelen, ja sogar in den Lösungen, befindet:

1. Der Verlauf der oben wiedergegebenen Kurve scheint anzudeuten, daß, sogar bei einer Gelatinekonzentration von 1,7 Proz., die Gesamtmenge des Wassers gebunden ist, und zwar entweder an die Gelatine oder an die Ionen; denn die Zugabe einer noch so geringen Gelatinemenge hat von dieser Konzentration aus eine Verringerung der von jedem Ion transportierten Wassermenge zur Folge, was darauf hindeutet, daß das von der nachträglich hinzugefügten Gelatine absorbierte Wasser den Ionen weggenommen wird und daß es, in Übereinstimmung mit den Anschauungen von Eggert und Reitstötter, in dem Gel kein freies Wasser gibt.

2. Anderseits nötigt das asymptotische Anwachsen der an jedes Ion gebundenen Wassermenge — wenn die Gelatinekonzentration sich dem Werte Null nähert — zu der Annahme, daß die in wässeriger Lösung von jedem Ion mitgeführte Wassermenge beträchtlich ist und daß selbst in verdünnter Lösung ein bedeutender Teil der Lösungsmittelmoleküle mehr oder weniger fest an die gelösten Ionen gebunden ist, wobei diese imstande sind, eine Anziehungskraft auch auf die vom Mizell entfernteren Lösungsmittelmoleküle auszuüben. Die Spezifität dieser Anziehung wird durch den beachtlichen Unterschied in der Zahl der von den verschiedenen Alkaliionen transportierten Moleküle bestätigt. Dies scheint darauf hinzuweisen, daß die elektrische Ladung der Ionen nicht die direkte Ursache hierfür bildet.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß den Vorgängen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel ein weit größerer Raum zukommt, als man ihnen gewöhnlich einräumt. Das ist ein ganz beträchtlicher Unterschied gegenüber der einfachen Verteilung eines Elektrolyten in einem inerten Lösungsmittel, eine Vorstellung, wie sie aus der zu engen Gleichsetzung der Moleküle eines gelösten Körpers an die eines Gases resultiert, wozu ja das van t'Hoff'sche Gesetz herausfordert, selbst wenn man die modernen Theorien der Elektrolyte berücksichtigt.

Zusammenfassung.

Der Verfasser hat eine systematische Untersuchung der Elektrolyse von Gelatinegelen durchgeführt und eine Deutung der dabei beobachteten, wie auch der von anderen Forschern vor ihm beschriebenen Erscheinungen gegeben.

Ein sehr einfaches elektrisches Verfahren zur Darstellung isoelektrischer Gelatine wurde entwickelt.

Nach einer experimentellen Untersuchung der Elektroosmose in Gelatinegelen hat der Verfasser gezeigt, daß die Formulierung von Helmholtz der Erscheinung nicht gerecht wird. Die Tatsachen lassen sich vielmehr vollkommen durch den Transport von Hydratationswasser erklären. Die von jedem Ion transportierten Wassermengen wachsen bei einer Verdünnung des Gelatinegels von 25 auf 1,7 Proz. von einigen Molekülen bis auf mehrere Tausende an.

* * *

Dieser Bericht ist die Zusammenfassung einer ausgedehnteren Arbeit, in der man alle gewünschten Diskussionen und Einzelheiten, vor allem auch die Quellenangaben finden wird (Electrolyse et Electroosmose dans la gélatine. Thèse de Paris 1939, Vigot Edit. à paraître dans Archives de Physique biologique 1939).

Aus der Abteilung für technische Kolloidchemie des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Oberflächenspannung und Schaumbildung bei Glutinlösungen.

Von E. Sauer und W. Aldinger (Stuttgart).

(Eingegangen am 1. August 1939)

Eine Reihe von Erzeugnissen der chemischen Industrie, besonders solche organischer Herkunft, besitzen eine ausgesprochene Neigung zur Schaumbildung. Solche ist sowohl während des Fabrikationsganges als auch für den späteren Verwendungszweck bisweilen höchst unerwünscht. Man benutzt als Mittel zur Schaumverhütung Neutralfette oder Fettsäuren, sowie eigens für diesen Zweck hergestellte Präparate. Die Wirkung dieser Stoffe ist nicht restlos aufgeklärt. Sehr naheliegend ist die Annahme, daß zwischen Oberflächenspannung und Schaumbildung eine unmittelbare Beziehung besteht. Vorliegende Untersuchung diente dem Zweck, für technische Glutinpräparate wie Leim und Gelatine diese Zusammenhänge zu klären.

1. Untersuchung des Ausgangsmaterials.

Als Ausgangsmaterial wurden eine Reihe von käuflichen Leimsorten benutzt, und zwar 4 Hautleime und 6 Knochenleime. Während die Knochenleime infolge eines Zusatzes von schwefliger Säure meist deutlich sauer reagieren, sind die Hautleime schwach alkalisch oder neutral. Zur näheren Kennzeichnung wurden diese 10 Proben auf Fettgehalt, Viskosität, p_H-Wert und Säure- bzw. Alkaligehalt untersucht.

Zur Bestimmung des Fettgehalts diente die Methode nach Fahrion[1]). Die Viskosität der Leimlösungen wurde nach dem derzeit in der Technik gebräuchlichen Verfahren — Messung im Engler-Viskosimeter bei $17^3/_4$ Proz. und einer Temperatur von 40° C für Hautleim, bzw. 30° C für Knochenleim — ermittelt. Der p_H-Wert wurde in der 1proz. Lösung mit den Indikatorreihen von Michaelis bestimmt (Tabelle I).

Tabelle I.

Leimsorte	Fettgehalt Proz. Fettsäure	Schaumzahl (3 Minuten) ccm	Oberflächenspannung Dyn/cm	Viskosität Englergrade	p_H	Säure SO_2 Proz.	Alkali CaO Proz.
H 1*)	2,61	5	36,65	1,59	7,0	0,23	—
H 2	0,58	66	44,15	13,70	7,4	—	0,04
H 3	0,45	40	42,00	3,99	7,1	0,09	—
H 4	0,56	53	40,70	9,34	7,5	—	0,06
K 5	0,43	68	40,55	3,24	5,8	0,62	—
K 6	0,26	43	50,00	2,81	6,5	0,25	—
K 7	0,87	65	41,90	3,81	5,7	0,58	—
K 8	0,77	69	42,80	2,41	5,9	0,67	—
K 9	0,70	70	39,75	3,03	5,9	0,54	—
K 10	0,79	65	41,00	3,68	5,5	0,97	—

*) H = Hautleim, K = Knochenleim.

2. Messung der Schaumbildung und Oberflächenspannung bei Leimlösungen.

a) Schaumbildung. Zur Feststellung der „Schaumzahl" wurde ein in der Leimindustrie übliches einfaches Verfahren benutzt. Es wird auf folgende Weise ausgeführt.

Man stellt eine 10proz. Leimlösung her, füllt in einem 100 ccm Schüttelzylinder 50 ccm der Lösung ein und stellt den Zylinder in ein hohes Wasserbad, dessen Temperatur auf 50° gehalten wird. Nach Einstellen der Temperatur im Zylinder schüttelt man diesen, den man mit der Hand am Hals und Stopfen festhält, gleichmäßig stark und nicht zu schnell genau eine Minute lang auf und ab und stellt ihn dann wieder in das Wasserbad. Nach 1, 3 und 5 Minuten wird die Schaumhöhe in Kubikzentimeter abgelesen. Außer dem Schaumvolumen ist auch die Beständigkeit des Schaumes von Bedeutung. Sie kommt durch den zeitlichen Rückgang der Schaumzahl zum Ausdruck. Bei den nachfolgenden Versuchen wurde für gewöhnlich eine Beobachtungszeit von 3 Minuten eingehalten. Für die Leimproben 1 — 10 wurden nachstehende Schaumzahlen ermittelt, die Streuung der Einzelwerte ist aus Spalte 2—4 der Tabelle II ersichtlich.

[1]) Fahrion, Chemiker-Ztg. **23**, 452 (1899).

Tabelle II.

Leimsorte	Schaumzahlen käuflicher Leimsorten. Kubikzentimeter Schaum nach Minuten: 1 Minute ccm			3 Minuten ccm			5 Minuten ccm			Mittelwerte 1 Min. ccm	3 Min. ccm	5 Min. ccm
H 1	4	5	9	4	6	5	5	2	3	6,1	5,0	3,3
H 2	74	74	75	65	67	65	54	55	55	74,3	65,7	54,7
H 3	66	68	66	38	42	40	28	30	27	66,7	40,0	28,3
H 4	68	69	69	50	54	54	27	27	27	68,7	52,7	27,0
K 5	86	80	77	68	68	67	66	63	62	81,0	67,7	63,7
K 6	61	55	60	42	43	44	25	20	25	59,0	43,0	23,3
K 7	65	75	82	65	65	66	58	58	60	74,0	65,3	58,7
K 8	80	80	81	67	69	71	63	63	64	80,3	69,0	63,3
K 9	84	84	84	70	70	71	64	64	64	84,0	70,3	64,0
K 10	74	79	82	66	64	66	55	58	63	78,3	65,3	59,0

Wenn man berücksichtigt, mit welch einfachen Hilfsmitteln die Schaumzahlen bestimmt wurden, kann die Übereinstimmung der Einzelwerte als befriedigend betrachtet werden. Die Kurven in Fig. 1 und 2 zeigen den zeitlichen Verlauf des Schaumrückgangs, sie geben ein Bild von der Beständigkeit des Schaums. Starke Schaumbildung braucht nicht zugleich mit hoher Beständigkeit des Schaums in Übereinstimmung zu stehen. Die Kurven ergeben auch die Möglichkeit, die Anfangswerte des Schaumvolumens („Maximalschaumvolumen") als Kurvenpunkte zur Zeit 0 zu ermitteln.

Es besteht jedoch ein gewisser Zusammenhang zwischen Schaumbeständigkeit und Viskosität; er wird bei einzelnen der untersuchten Handelsleime sichtbar, wenn man den prozentualen Schaumrückgang in der 1. Minute mit der Engler-Viskosität vergleicht.

Bresler und Talmud[2]) schlossen auf Grund theoretischer Überlegungen, daß die Schaumbeständigkeit im wesentlichen durch die Ge-

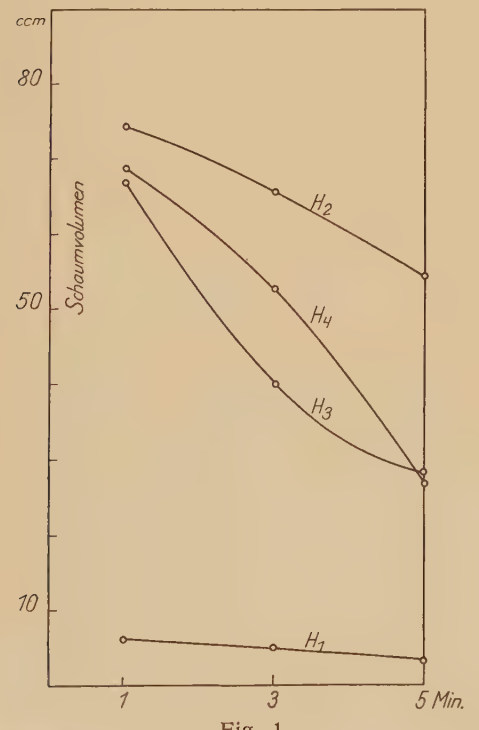


Fig. 1

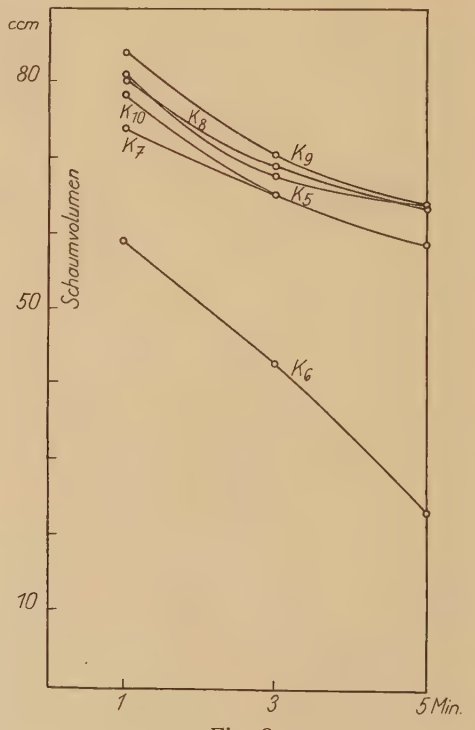


Fig. 2

[2]) Bresler und Talmud, Kolloid-Z. **63**, 323 (1933).

schwindigkeit des Abfließens der in den Schaumwänden befindlichen Flüssigkeit bedingt sei, demnach muß auch die Viskosität von Einfluß sein. Nach unseren Beobachtungen trifft dies für ein geringes Alter des Schaumes zu.

b) Oberflächenspannung. Grundsätzlich ist zu unterscheiden zwischen dynamischer und statischer Oberflächenspannung. Bei reinen Flüssigkeiten sind beide gleich groß, die Anordnung der Moleküle im Innern der Flüssigkeit ist die gleiche wie an der Oberfläche. Nicht so aber bei Lösungen und kolloiden Systemen; denn die disperse Phase — für echt gelöste Stoffe gilt dasselbe — ist entweder kapillaraktiv oder kapillarinaktiv. Wenn wir in einem Sol eine neue Oberfläche erzeugen, so haben wir im Augenblick der Entstehung eine bestimmte Zusammensetzung der Flüssigkeit in der Oberfläche, welche einer bestimmten Oberflächenspannung entspricht, eben die dynamische Oberflächenspannung. Der kapillaraktive Stoff wird aber aus dem Innern der Flüssigkeit an die Oberfläche diffundieren und sich hier anreichern, das bedeutet, daß die Zahl seiner Moleküle bzw. Teilchen in der Oberfläche gegenüber früher zunehmen wird. Dementsprechend ist ein zeitlicher Abfall der Oberflächenspannung festzustellen. Der Endwert, die sogenannte statische Oberflächenspannung, ist dann erreicht, wenn sich die mengenmäßige Zusammensetzung der Oberfläche nicht mehr ändert. Für kapillarinaktive Stoffe gilt dasselbe, nur daß diese aus der Oberfläche verdrängt werden. Da die Diffusionsgeschwindigkeit um so kleiner sein wird, je größer die bewegten Teilchen sind, so ist zu erwarten, daß bei Glutinlösungen, in welchen die dispersen Teilchen zweifellos groß sind, der Vorgang, der zur Einstellung der statischen Oberflächenspannung führt, sehr gut verfolgt werden kann.

Bei der Wahl der Untersuchungsmethode scheiden daher von vornherein diejenigen Verfahren aus, die nur die dynamische Oberflächenspannung zu messen gestatten, also auch das sonst viel angewandte Stalagmometer.

Unter diesem Gesichtspunkt war von Ackermann[3]) die Methode des maximalen Blasendrucks benutzt worden; sie erwies sich auch bei der vorliegenden Arbeit als durchaus brauchbar. Sie beruht darauf, daß durch eine Kapillare mit scharf geschliffenem Rande, welche in die zu untersuchende Flüssigkeit eintaucht, langsam Luft durchgepreßt wird derart, daß diese am Kapillarende in Form einzelner Blasen austritt. Der hierbei auftretende maximale Gasdruck muß manometrisch gemessen werden, wobei natürlich der hydrostatische Druck der über der Kapillare stehenden Flüssigkeitssäule zu berücksichtigen ist. Die Oberflächenspannung kann hieraus berechnet werden zu

$$\sigma = {}^1/_2 r \cdot p \text{ Dyn/cm},$$

wobei p der gemessene manometrische Druck ist und r durch Eichung der Apparatur mit einer Flüssigkeit bekannter Oberflächenspannung ermittelt wird. Wie bei den Messungen der Schaumbildung wurde auch hier eine Konzentration der Leimlösungen von 10 Proz. und eine Versuchstemperatur von 50° gewählt.

c) Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Alter der Oberfläche. Durch einige Versuche wurde festgestellt, innerhalb welchen Zeitraums die statische Ober-

Tabelle III.

Einstelldauer Sek.	Oberflächenspannung K_{10} Dyn/cm	Oberflächenspannung H_2 Dyn/cm	Einstelldauer Sek.	Oberflächenspannung K_{10} Dyn/cm	Oberflächenspannung H_2 Dyn/cm
2	46,2	48,8	30	42,1	45,3
5	44,5	47,4	60	41,3	44,5
8	43,4	46,2	120	40,8	44,0
10	42,9	46,0	180	40,8	44,0
15	42,7	45,8	300	—	44,0
20	42,6	45,6	360	41,0	—

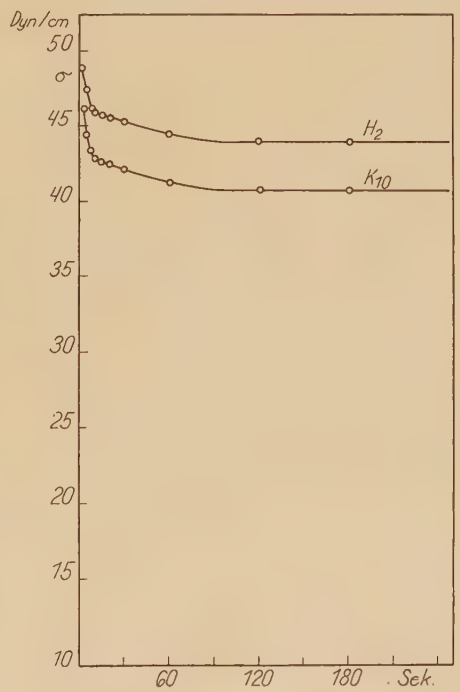


Fig. 3

flächenspannung sich einstellt. Unter Einstellungsdauer ist in Tabelle III die Zeit verstanden, die verstreicht, bis die nächste Blase aus der Kapillare gedrückt wird (siehe Tabelle III und Fig. 3 auf Seite 331).

Nach 120″ ist keine weitere Änderung der Oberflächenspannung mehr zu beobachten. Die Feststellung von Ackermann[3]) über die Expositionszeit wird hierdurch bestätigt. Bei den folgenden Messungen wurde daher grundsätzlich eine Einstellzeit von 2 Minuten eingehalten.

3. Untersuchung käuflicher Leimproben.

Die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Schaumentwicklung ist durch die Zahlen nach Tabelle I gekennzeichnet. Eine unmittelbare Abhängigkeit der Schaumzahlen von der Oberflächenspannung ist nicht feststellbar; immerhin entspricht im allgemeinen der geringeren Oberflächenspannung ein größeres Schaumvolumen.

Zwischen dem Fettgehalt der Leime und dem Schaumvolumen bzw. der Oberflächenspannung ist ebenfalls keine Proportionalität zu erkennen. Die Verschiedenheit der Rohstoffe und der Vorbehandlung während der Herstellung der einzelnen Leimsorten macht sich so stark geltend, daß vergleichbare Versuchsbedingungen nicht vorliegen.

4. Systematische Versuche über den Einfluß des Fettgehalts.

a) Fettgehalt und Schaumbildung. Der in Glutinleimen vorhandene Fettgehalt unterscheidet sich durch die verschiedene Art der Bindung der Fettsäuren. Diese können als Neutralfette, in Form von Seifen oder als freie Fettsäuren auftreten. Um vergleichbare Versuchsbedingungen zu schaffen, ist es vor allem notwendig, Versuchsreihen mit einem bestimmten Glutinpräparat durchzuführen und diesem abgestufte Mengen von Fetten und Fettsäuren zuzufügen.

Aus einem möglichst fettarmen Leim wurde eine 10proz. Lösung hergestellt; die eine Hälfte der Lösung blieb unverändert, die zweite Hälfte erhielt einen Zusatz von 5 Proz. Neutralfett, Fettsäure oder Seife; die Zusätze wurden durch Erwärmen und Schütteln vollkommen gleichmäßig verteilt. Durch Mischen der beiden Leimlösungen in bestimmten Mengenverhältnissen konnten Leime von genau abgestuftem Fettgehalt hergestellt werden.

b) Zusatz von Neutralfetten. Als Beispiele wurden Olivenöl und Schweinefett gewählt, als Glutinpräparate zwei Knochenleime, nachfolgend bezeichnet als K 6 und K 9. Als Schaumzahl wurde die nach 3 Minuten vorhandene Schaumhöhe betrachtet, der Fettgehalt wurde von 0,1 bis 5 Proz. abgestuft (siehe Tabelle IV und Fig. 4).

Die Versuche zeigen, daß ein Zusatz von Neutralfett in jedem Fall die Schaumbildung herabsetzt. Vor allem bei geringen Mengen tritt die schaumunterdrückende Wirkung deutlich hervor, die bei höheren Konzentrationen nicht in gleichem Maße gesteigert wird. Die erhaltenen Kurvenbilder zeigen daher eine gewisse Ähnlichkeit mit den σc-Kurven der kapillaraktiven Stoffe. Die einzelnen Fettarten lassen ausgeprägte Unterschiede in der Stärke der schaumdämpfenden Wirkung erkennen.

Tabelle IV.

10prozentige Leimlösung K 6 mit Zusatz von:					
a) Olivenöl:		b) Neutralfett:		c) Ölsäure:	
zusätzlicher Fettgehalt Proz.	Schaumzahl ccm	zusätzlicher Fettgehalt Proz.	Schaumzahl ccm	zusätzlicher Fettgehalt Proz.	Schaumzahl ccm
0,00	42,5	0,00	42,5	0,00	42,5
0,10	28,4	0,29	8,1	0,10	33,5
0,19	20,0	0,48	4,2	0,20	25,4
0,29	15,0	0,95	2,0	0,30	19,0
0,38	11,5	1,43	1,0	0,40	14,6
0,48	9,1	1,91	0,5	0,50	12,6
0,57	7,7	4,77	0	0,60	11,9
0,67	6,0	—	—	0,70	11,4
0,86	4,9	—	—	1,20	10,5
1,14	4,6	—	—	2,20	9,0
1,61	4,4	—	—	3,70	7,0
2,56	3,6	—	—	5,00	5,5
4,77	2,5	—	—	—	—

[3]) Ackermann, Dissertation (Berlin 1933).

Soeben erschien:

PHYSIKO-CHEMISCHE MEDIZIN

NACH HEINRICH SCHADE

von

Professor Dr. C. Häbler

Chefarzt des Clementinenhauses Hannover

VII, 224 Seiten mit 102 Abbildungen im Text

Preis RM. 13.—, in Leinen gebunden RM. 14.20

Heinrich Schades „Physikalische Chemie in der inneren Medizin" führte erstmalig in klarer, leicht verständlicher Weise die überragende Bedeutung physiko-chemischer Betrachtung für die Fragen der Biologie und Pathologie vor Augen. Als Ergebnis unendlich fleißiger und ebenso fruchtbarer medizinisch-physiko-chemischer Forschungsarbeit entstanden, blieb das Werk bis zum heutigen Tage einzig in seiner Art.

C. Häbler gibt nunmehr als berufener Schüler Schades eine Darstellung von dessen Lehre. Unter Zurückstellung seiner eigenen Person führt er den universalen Umfang und die geniale Lebensarbeit Schades vor Augen. Auf der „Physikalischen Chemie" fußend, berücksichtigt er die seit Erscheinen dieses Werkes durchgeführten Forschungsarbeiten Schades und seiner Schüler, insbesondere die Ergebnisse der letzten Arbeiten über den Venenpuls.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

September 1939

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort

TEIL I. **Von den Zustandsformen der Körperstoffe und den physiko-chemischen Körperkonstanten:** Kapitel I. Die H—OH-Isoionie des Blutplasmas und ihre Regelung. Kurze allgemeine Vorbemerkungen über Ionen, H-Ionen, aktuelle Reaktion und Puffer - Kapitel 2. Die Isoionie und ihre Regelung - Kapitel 3. Die osmotische Isotonie und ihre Regelung. Kurze allgemein physikochemische Vorbemerkungen - Kapitel 4. Die Isothermie - Kapitel 5. Quellungsphysiologie (Isoonkie und ihre Regelung (Onkodynamik der Kapillaren).

TEIL II **Allgemeine physikochemische Pathologie:** Kapitel 6. Das Bindegewebe. a) Die kolloidphysikalischen Funktionen des Bindegewebes; b) Funktion der Diffusionsvermittlung; c) Die Depotfunktionen des Bindegewebes; d) Die Funktion der Konzentrationsregelung. Die Entstehung der Ödeme - Kapitel 7. Die physikalische Chemie der Entzündung - Kapitel 8. Konkrementbildung - Kapitel 9. Herz, Gefäße und Venenpuls.

TEIL III. **Schades Anschauungen auf den übrigen Gebieten der Medizin:** Kapitel 10. Aus dem Gebiet der Infektionskrankheiten - Kapitel 11. Aus dem Gebiet des Stoffwechsels, der Stoffwechselkrankheiten und der Balneologie - Kapitel 12 Aus dem Gebiet der Magen- und Darmkrankheiten - Kapitel 13. Aus dem Gebiet der Nierentätigkeit - Kapitel 14. Aus dem Gebiet des Nervensystems

Sachverzeichnis

Aus dem Vorwort:

. . . In vielen Punkten sind die Forschungen soweit zum Abschluß gekommen, daß eine mehr oder weniger fertige und bewiesene Lehre vorliegt, sie sind in den Kapiteln 1—8 dargestellt, Kapitel 9 bringt die so wichtigen Ergebnisse der letzten Arbeiten über den Venenpuls, die erst nach Schades Tod veröffentlicht wurden. Aber das Werk wäre nicht vollständig, wenn nicht die vielen Arbeitshypothesen, die in Schades Buch verstreut waren, erwähnt würden. Sie zu klären, war ihm und seinen Schülern nicht mehr möglich, von anderer Seite sind sie nur zu einem geringen Teil aufgegriffen worden. Aber überall dort, wo Schade selbst oder andere die experimentelle Prüfung der in der „Physikalischen Chemie in der inneren Medizin" aufgestellten Hypothesen unternommen haben, hat sich ergeben, daß diese Hypothesen richtig waren. Und darum sind sie in dem Abschnitt „Schades Anschauungen auf den übrigen Gebieten der Medizin" dargelegt, um anzuregen zu weiterer Forschung im Geiste des so früh von uns gegangenen Meisters. . . .

Die physikalische Chemie in der Inneren Medizin

Die Anwendung und die Bedeutung der physikochemischen Forschung in der Pathologie und Therapie. Für Studierende und Ärzte. Von Prof. Dr. **H. Schade,** weil. Vorsteher der physiko-chemischen Abteilung der medizin. Universitäts-Klinik in Kiel. **3.,** vermehrte und verbesserte Auflage. VIII, 605 Seiten, mit 120 Abb. und zahlreichen Tabellen. (1923). RM. 14.40, geb. RM. 16.20.

. . . Schade hat in mustergültiger Weise eine schwierige Aufgabe gelöst und mit seinem Buche eine empfindliche Lücke in der medizinischen Literatur ausgefüllt. Größte Sachkenntnis, unendlicher Fleiß und abwägende Kritik ließen ein Standardwerk entstehen, das nicht nur literarisch, sondern auch historisch als ein Markstein zu betrachten ist.

. . . Man wird selten Gelegenheit haben, eine so klare, leichtfaßliche und präzise Darstellung des nicht leichten Gebietes zu lesen.

. . . Es gehört nicht nur in die Hand des auf diesem Gebiete speziell interessierten Forschers, sondern in die Hand eines jeden Mediziners. Es ist ein Buch, das ebenso unentbehrlich ist, wie ein erstes Werk über physiologische Chemie. **Münchner Medizinische Wochenschrift.**

Konkremente

Von Prof. Dr. **H. Schade†,** Kiel. Durchgesehen von Doz. Dr. H. Schade, Frankfurt a. M. 56 Seiten, mit 59 Abb. (1397). [Abgedruckt in: Kolloid Beihefte, Bd. 46, Heft 9—12. (1937). Die Hefte können einzeln bezogen werden. Preis RM. 6.—.]

Die Molekularpathologie der Entzündung

Ihre Bedeutung für das Krankheitsverstehen und Krankheitsheilen. Eine Einführung für Studierende und Ärzte. Von Prof. Dr. **H. Schade,** weil. Direktor des Institutes für Physikochem. Medizin an der Univers. Kiel. VIII, 100 Seiten, mit 20 Abb. und 18 Tabellen. (1935). Kart. RM. 5.50.

Die antike Medizin schuf die klinische Beschreibung der Entzündung, die Zellularpathologie die morphologisch-histologische Definierung. Die physikalisch-chemische Forschung der letzten Jahrzehnte brachte einen weiteren großen Fortschritt, indem sie als Molekularpathologie die Analyse bis weit über das mikroskopisch Sichtbare hinaus in den Bereich der Kolloide, Moleküle und Ionen vortrieb und so das morphologische Bild ergänzte und teilweise erklärte . . . Das kleine Buch sei jedem Arzt empfohlen, der über den ärztlichen Alltag hinaus einen Einblick in diese jüngste Entwicklung der medizinischen Forschung gewinnen will. **Deutsche Medizinische Wochenschrift.**

Die Abhandlung ist äußerst gründlich, flüssig und so anschaulich aufschlußreich, unterstützt durch Bilder und Zeichnungen von hohem didaktischem Wert, daß jeder, der sich noch nicht mit diesen schwierigen Untersuchungen beschäftigt hat, ohne weiteres zu Klarheit und umfassender Einsicht gelangt. **Therapie der Gegenwart.**

Biologische Kolloidchemie

Von Dr. **Raph. Ed. Liesegang.** *(Wissenschaftl. Forschungsberichte, Bd. 20.)* XII, 127 Seiten. (1928). RM. 7.20, geb. RM. 8.50.

INHALT: Das kolloide Medium der Organismen - Dispersitätsänderungen - Permeabilität - Elektrische Ladung - Adsorption - Quellung - Oberflächenspannung - Viskosität.

Nur ein so gründlicher Kenner und ein so selbständiger Denker wie Liesegang konnte, ohne zu ermüden, die ungeheure Menge der Einzelbeobachtungen als Ganzes so verarbeiten, daß selbst der Fachmann Anregung und Belehrung daraus schöpfen kann. **Klinische Wochenschrift.**

Kolloid-Fibel für Mediziner

Von Dr. Dr. **R. E. Liesegang,** Frankfurt a. M. 34 Seiten. (1936). Kart. RM. 1.—

Viele werden schon den Wunsch nach einer kurzen, klarverständlichen Darstellung über die Kolloidfragen gehabt haben. Sie konnte nur von einem Autor geschrieben werden, der den Stoff ab ovo bearbeitete. Nun liegt eine solche Anleitung von dem Kolloidforscher Liesegang vor. Sie ist eine „echte" Fibel für Anfänger und Erfahrene. **Der praktische Arzt.**

Der medizinisch denkende Arzt kann heute die Kolloidchemie nicht mehr entbehren, denn: „Kein Leben ohne Kolloide." . . . Da ist es zu begrüßen, daß eine „Fibel" geschaffen wurde, die in leichtverständlicher Sprache dem Mediziner das kolloidchemische Denken erleichtern will. Und so kann das Büchlein warm empfohlen werden. **Deutsche Medizinische Wochenschrift.**

Oberflächenspannung in der Biologie und Medizin

Von Dr. med. et rer. nat **Ferdinand Herčík,** Privatdozent a. d. Univ. Brünn. Mit einem Begleitwort von **Lecomte du Noüy,** Institut Pasteur, Paris. *(Wissenschaftl. Forschungsberichte. Bd. 32,)* XII, 224 S., mit 56 Abb. u. 35 Tab. (1934). RM. 14.—, geb. RM. 15.—.

Für den Arzt und Naturforscher ist das Werk deswegen von besonderem Interesse, weil sämtliche physikalischen Erkenntnisse in ihrer Bedeutung für die Biologie unterstrichen werden. Es handelt sich um ein Nachschlagebuch, das die früheren umfangreichen Werke, vor allem von Freundlich und Höber sehr gut ergänzt. **Deutsche Medizinische Wochenschrift.**

Kolloidreaktionen der Rückenmarkflüssigkeit

Technik, Klinik und Theorie. Von Prof. Dr. med **Willy Schmitt,** Oberarzt der medizinischen Universitäts-Poliklinik (Nervenabteilung) in Leipzig. VIII, 181 Seiten, mit 69 Abb. und 3 Tafeln. (1932). RM. 12.50, geb. RM. 13.50.

Das Buch bringt zuerst ganz ausführlich die Technik der Kolloidreaktionen, um dann auf die klinische Bedeutung und einen Vergleich der einzelnen Kolloidreaktionen untereinander einzugehen. Eingehend werden die Beziehungen der Kolloidreaktionen zu den gebräuchlichsten sonstigen Untersuchungsmethoden am Liquor in diagnostischer, therapeutischer und prognostischer Hinsicht besprochen und schließlich die theoretischen Grundlagen der Kolloidreaktionen erörtert. Das Buch ist in erster Linie für den Mediziner bestimmt, der sich praktisch in das Gebiet der Kolloidreaktionen der Rückenmarksflüssigkeit einarbeiten will.

Zentralblatt für innere Medizin.

Physikochemische Grundlagen d. histologischen Methodik

Von Prof. Dr. **K. Zeiger**, Abteilungsvorsteher am Anatomischen Institut der Albertus-Universität in Königsberg. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 48)* XII, 202 Seiten. (1938). RM. 14.—, geb. RM. 15.—.

Insgesamt muß das Buch Zeigers als eine ausgezeichnete, klare und kritische Darstellung der theoretischen Grundlagen der gesamten histologischen Technik allen empfohlen werden, die sich damit befassen. Es liegt alles in allem eine so geschickte Verarbeitung der gesamten verstreuten Literatur und eine auf stärkster Einarbeitung und Erfahrung beruhende Einführung in die physikochemischen Grundlagen der Fixation und Färbung vor, daß damit auch eine allmähliche Wandlung in der Einstellung gegenüber der histologischen Technik erhofft werden kann.

Die Naturwissenschaften.

Lipoide und Ionen

Eine allgemeine biologische und ärztliche Studie über die physiologische Bedeutung der Zell-Lipoide. Von Prof. Dr. **Rudolf Degkwitz,** Universitäts-Kinderklinik Eppendorf, Hamburg. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 31.)* XVI, 323 Seiten, mit 54 Abb. und 110 Tabellen. (1933). RM. 28.—, geb. RM. 29.20.

Das vorliegende Werk kommt einem sicher vielfach gefühlten Bedürfnisse nach einer aufklärenden Darstellung der allgemein biologischen und ärztlichen Beleuchtung der Lipoide entgegen. Nach der theoretischen Seite gibt Degkwitz durch seine äußerst gründliche Behandlung der Grenzflächenkräfte und Grenzflächenenergien und der physikalischen Eigenschaften mehrphasiger lipoidhaltiger Systeme der Lipoidlehre eine gediegene, sehr moderne Grundlegung. Hierauf bauen sich die aufschlußreichen, gut belegten Betrachtungen über die biologisch so interessanten Lipoidantagonismen und über die Wirkung von Zell-Lipoiden auf Einzelzellen, Zellstaaten und Einzelorgane auf. Die reiche eigene Erfahrung des Autors tritt in den einschlägigen physiologischen und medizinischen Themen wirkungsvoll zutage. Wer sich eine zuverlässige, moderne Belehrung über die Lipoidprobleme erwerben will, findet sie in diesem Werke.

Klinische Wochenschrift.

Die lyophilen Kolloide

Ihre Theorie und Anwendung. Von **Martin H. Fischer,** Professor der Physiologie an der Universität Cincinnati und **Marian O. Hooker,** Research Associate der Physiologie an der Universität Cincinnati. Autorisierte Übersetzung aus dem Englischen von **G. Walter,** Leipzig. *(Sonderausgabe aus den Kolloid-Beiheften.)* VIII, 236 Seiten, mit 85 Abbild. und zahlreichen Tabellen. (1935). RM. 10.—, geb. RM. 11.50

Der Autor, dem wir außerordentlich interessante und grundlegende Forschungen über die biologische Anwendung der Kolloidlehre verdanken, und der durch Zurückführung auf die Gesetze der Wasserbindung besonders wertvolle Anregungen zur Theorie des Ödems und der Nierenpathologie gegeben hat, bringt in diesem Werke neues Material zur Lehre der lyophilen Kolloide, aus denen die lebende Substanz zum größten Teil zusammengesetzt ist. An Hand verschiedener Systeme werden die Veränderungen dargestellt, welche die Kolloide unter gewissen Verhältnissen erleiden, insbesondere auch das Verhalten verschiedener Systeme zueinander. . . . Das sehr lehrreiche Buch wird allen, die tiefer in das biologische Geschehen im Organismus eindringen wollen, reiche Belehrung bringen.

Zeitschrift für ärztliche Fortbildung.

Kolloidchemie der Wasserbindung

Eine kritische und experimentelle Untersuchung der Wasserbindung in Kolloiden und ihrer Beziehungen zu den Problemen der Wasserbindung in Physiologie, Medizin und Technik. Von Prof. Dr. **Martin H. Fischer** (Cincinnati). **2.** erweiterte Auflage.
Band I: Wasserbindung in Oedemen. XVI, 376 Seiten, mit 142 Abb. (1927). RM. 18.—, geb. RM. 19.50. **Band II: Wasserbindung bei Nephritis.** VI, 288 Seiten, mit 75 Abb., 1 farb. Tafel u. zahlr. Tabellen. (1928). RM. 18.—, geb. RM. 19.50.

Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse

in Flüssigkeiten. Von Dr. **P. H. Prausnitz** (Jena), u. Dipl.-Ing. Dr. Dr. **J. Reitstötter** (Berlin). *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 24.)* XII, 307 Seiten, mit 54 Abb. (1931). RM. 16.65, geb. RM. 18.—.

Die Donnan-Gleichgewichte

und ihre Anwendung auf chemische, physiologische und technische Prozesse. Von **T. R. Bolam,** M. Sc. (Bristol), D. Sc. (Edinburgh), Lekturer in Chemistry an der Universität Edinburgh. Aus dem Engl. übers. von Dr. **Rudolf Köhler,** Leipzig. *(Sonderausg. aus den Kolloid-Beiheften.)* IV, 120 S., mit 12 Abb. (1934). RM. 6.—.

Die kurze, klar und verständlich gehaltene Darstellung der Donnan-Gleichgewichte wird von vielen Seiten warm begrüßt werden. — Jeder, der sich mit Donnan-Gleichgewichten zu beschäftigen hat, sei es im biologischen oder im technischen Zusammenhang, wird in dem handlichen Büchlein wertvolle Unterstützung und Anregung finden. **Angewandte Chemie.**

Allgemeine Chemie der Enzyme

Von Prof. Dr. **J. B. S. Haldane** (Cambridge). *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 28.)* XII, 367 Seiten, mit 38 Abb. und 35 Tabellen. (1932). RM. 22.—, geb. RM. 23.50.

Von den zahlreichen bekannten Werken über Enzyme unterscheidet sich dieses Buch durch die neuartige Anordnung des Stoffes. Die Ergebnisse der Enzymforschung werden hier unter Verzicht auf strenge Systematik von einem allgemeineren Standpunkt aus betrachtet, vom Standpunkt der physikalischen Chemie. Viele Dinge erscheinen dadurch in neuem Licht, viele Lücken unseres Wissens werden offenbar. Sollte jemand Anregungen für notwendige enzymatische Arbeiten suchen, so findet er sie hier in großer Zahl. **Kolloid-Zeitschrift.**

Die Bestimmungen d. Wasserstoffionen-Konzentration (p_H)

u. deren Bedeutung f. Technik u. Landwirtschaft. Von **Holger Jörgensen,** Dipl.-Ing., Dansk Gærings-Ind. A. G., Kopenhagen. Mit einem Geleitw. v. Prof. Dr. **S. P. L. Sörensen,** Carlsberg-Laboratorium, Kopenhagen. *(Wissenschaftl. Forschungsberichte, Bd. 34.)* XVI, 268 S., mit 49 Abb. u. 53 Tab. (1935). RM. 15.—, geb. RM. 16.—.

So reich die Literatur an praktischen Anweisungen und theoretischen Einführungen auf dem behandelten Gebiete ist, so hebt sich dieses Buch doch derart hervor, daß es trotz seiner hier nicht zu besprechenden 62 Beispiele auch den Protoplasmatikern dringend zum Studium zu empfehlen ist. **Protoplasma.**

Kolloidchemie der Stärke

Von Professor Dr. **M. Samec** (Laibach). *(Handbuch der Kolloidwissenschaft, Band 2.)* XX, 509 Seiten, mit 51 Abb. u. 286 Tabellen. (1927). RM. 27.—, geb. RM. 28.80.

Der durch seine chemischen und kolloidchemischen Arbeiten über Stärke bekannte Forscher bringt, aus einer außergewöhnlichen Literaturkenntnis schöpfend, eine überaus gründliche und umfassende Zusammenstellung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Stärkeforschung. Wenn auch, dem Titel des Werkes entsprechend, die kolloidchemischen Gesichtspunkte betont sind, so sind doch auch die rein chemischen Konstitutionsfragen in zwei einleitenden Kapiteln eingehend erörtert. Diesen folgen solche über Aufbau und Eigenschaften von Stärkekorn und Stärkekleister, Schutzkolloidwirkungen und Sorptionswirkungen, Fällung der Stärkesubstanzen, Alkali- und Formaldehydstärke sowie Stärkeester. Zum Schluß werden die Dextrine kurz gestreift.... Besonders begrüßenswert und den Wert des Buches erheblich steigernd ist die große Zahl von Tabellen, durch die sich in vielen Fällen ein Nachschlagen der Originalliteratur erübrigt. **Deutsche Medizinische Wochenschrift.**

Das Buch gibt allen an der Natur der Kohlehydrate Interessierten eine Übersicht über den Stand der Stärkeforschung und dürfte für die auf dem Gebiete selbst arbeitenden Fachgenossen nicht zu entbehren sein. **Berichte über die gesamte Biologie.**

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen. Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald** (Leipzig). **11.,** unveränd. Auflage. XVI, 325 Seiten, mit 43 Abb. und 7 Tafeln. (1937). Kart. RM. 10.80.

„Ostwalds Welt" ist das meistgelesene Buch über Kolloidchemie.

Kolloidik

Eine Einführung in die Probleme der modernen Kolloidwissenschaft. Von Priv.-Doz. Dr. **A. von Buzàgh,** Adjunkt am II. Chemischen Institut der Königl. Ung. Univ. Budapest. XII, 323 S., mit 68 Abb. u. 18 Tabellen. (1936). RM. 15.—, geb. RM. 16.50.

Das gesamte organische Leben fußt auf den Kolloiden, und es ist deshalb eine unbedingte Voraussetzung für den Arzt und Forscher, daß er sich mit den wesentlichen Grundzügen der Kolloide vertraut macht. Diesen Zweck erfüllt das vorliegende Buch in vollem Maße aus 3 Gründen: 1. ist es kurz, aber trotzdem erschöpfend in der Darstellung und auch die neuesten, modernen Anschauungen berücksichtigend, 2. ist es außerordentlich klar und übersichtlich geschrieben, so daß auch der Naturwissenschaftler im allgemeinen den Ausführungen leicht folgen kann, und 3. sind auch die grundlegenden Tatsachen gebracht, und man kann sich unschwer über alle Fragen der Kolloidchemie orientieren. **Klinische Wochenschrift.**

Kleines Praktikum der Kolloidchemie

Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald** (Leipzig). Mitbearbeitet von Dr. Paul Wolski und Dr. A. Kuhn. **8.** Auflage. XII, 174 Seiten, mit 21 Abb. (1935). Kart. RM. 3.60.

Kolloidchemie

Von Dr. Dr. **Raph. Ed. Liesegang** (Frankfurt a. M.). **2.,** völlig umgearbeitete und stark vermehrte Auflage. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 6).* XII, 176 Seiten. (1926). RM. 7.20, geb. RM. 8.50.

Grundriß der Kolloidchemie

Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald** (Leipzig). **7.** Auflage. 1. Hälfte. VI, 329 Seiten, mit 60 Abbildungen und 6 Tafeln. (1923). RM. 7.20.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie. Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Herausgegeben von Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald,** der Referatenteil unter der Redaktion von Dr. **Raphael Ed. Liesegang,** der Patentteil von Dipl.-Ing. Dr. Dr. **J. Reitstötter.** Monatlich 1 Heft. 3 Hefte (im Umfange von etwa 25 Bogen = 400 Seiten) bilden einen Band. Bis Mitte 1939 sind 87 Bände erschienen. Im Jahre erscheinen 4 Bände. Preis des Bandes RM. 20.—.

Kolloid-Beihefte

(Ergänzungshefte zur Kolloid-Zeitschrift). Monographien zur reinen und angewandten Kolloidwissenschaft. Herausgegeben von Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald,** Leipzig. Erscheint in zwanglosen Heften. 12 Hefte (etwa 500 Seiten) bilden einen Band. Bis Mitte 1939 sind 49 Bände erschienen. Preis des Bandes RM. 18.—.

Generalregister

der **„Kolloid-Zeitschrift"** Band 1—50 (1906—1930) und der **„Kolloidchem. Beihefte"** Band 1—30 (1909—1930). Herausg. von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig. Bearb. von Dr. **Katharina Popp,** Dresden. VI, 488 Seiten. (1931). RM. 30.—, geb. RM. 33.—.

Erst mit diesem ausführlichen Register wird der reiche Inhalt der Zeitschrift erschlossen. Es ist ein unentbehrlicher Bestandteil für jeden, der die Zeitschriften besitzt. Darüber hinaus stellt das Register eine ausgezeichnete Bibliographie der Kolloidliteratur dar.

Zeitschrift für Altersforschung

Organ für Erforschung der Physiologie und Pathologie der Erscheinungen des Alterns. In Gemeinschaft mit Dr. **A. Dietrich,** Prof. der path. Anat., Tübingen, Dr. **A. Jarisch,** Prof. der Pharmakologie, Innsbruck, Dr. **A. Schittenhelm,** Prof. der Inneren Medizin, München, herausgegeben von Dr. **E. Abderhalden,** Geh. Med.-Rat, Prof. der Physiologie, Halle a. S., und Dr. **M. Bürger,** Prof. der Inn. Medizin, Leipzig. **Erscheint zwanglos je nach Bedarf. Etwa 400 Seiten bilden einen Band. Im Jahre erscheint höchstens 1 Band. Preis des Bandes RM. 30.—.**

Die Eiweißkörper des Blutplasmas

Unter Mitarbeit von **H. Bennhold** (Hamburg), **G. v. Farkas** (Budapest), **T. Geill** (Kopenhagen), **T. Hafström** (Stockholm), **E. B. Hatz** (Szeged), **R. Jürgens** (Berlin), **K. Klinke** (Breslau), **A. Korányi** (Szeged), **E. Kylin** (Jönköping), **R. E. Liesegang** (Frankfurt a. M.), **St. Rusznyák** (Szeged). Herausgegeben von Doz. Dr. **H. Bennhold,** Leitender Oberarzt der II. Med. Abteilung des Allgem. Krankenhauses St. Georg, Hamburg, Dr. **E. Kylin,** Direktor des Centrallasarettets Jönköping-Schweden, Prof. Dr. **St. Rusznyák,** Direktor der Medizinischen Universitäts-Klinik Szeged-Ungarn. IX, 470 Seiten, mit 59 z. T. farbigen Abb. (1938). RM. 38.—, geb. RM. 40.—

Man muß den Autoren dafür dankbar sein, daß sie dieses noch in vollem Fluß befindliche Forschungsgebiet in vorbildlicher Weise jetzt schon bearbeitet haben. Ein besonderer Wert des Buches liegt überdies in seinem ausgezeichneten Schrifttum, das die gesamte internationale Literatur gleichmäßig umfaßt. Das Buch wird dank seiner kurzen und klaren Themabearbeitung einen großen Erfolg haben. **Schweizer. Medizinische Wochenschrift.**

Chemie und Physiologie des Eiweißes

3. Frankfurter Konferenz für medizinisch-naturwissenschaftliche Zusammenarbeit am 2. und 3. Juni 1938. Herausgegeben von Dr. **F. Laibach,** o. Professor für Botanik, Frankfurt a. M., Dr. **R. Otto,** Geh. Med.-Rat, Direktor d. Staatl. Instituts f. exper. Therapie u. des Chemotherap. Forschungsinstituts Georg-Speyer-Haus, Honorarprofessor i. d. med. Fakultät Frankfurt a. M., Dr. **K. Felix,** o. Professor für vegetative Physiologie Frankfurt a. M. XII, 203 Seiten, mit 1 Abb. (1938). Kart. RM. 9.—.

Es ist sicher, daß durch derartige Konferenzen, in denen das gleiche Thema von verschiedenen Blickrichtungen aus beleuchtet wird, eine ausgezeichnete Möglichkeit geboten wird, ein Problem von seinen verschiedenen Seiten aus zu sehen, und wie gerade durch eine derartige Zusammenarbeit auch die Möglichkeit der allgemeineren Verwertung der Forschungsergebnisse einer Disziplin durch die anderen gesteigert wird. In diesem Sinne ist es auch zu begrüßen, daß der vorliegende Band wie seine Vorläufer wieder die zu den einzelnen Vorträgen gemachten Diskussionsbemerkungen bringt. **Klinische Wochenschrift.**

Die physiologische u. klin. Bedeutung d. Blutammoniaks

Von Dr. **L. Stanojević,** Innere Propädeutische Klinik der Universität Belgrad. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. **F. Volhard,** Direktor der Medizin. Universitätsklinik in Frankfurt a. M. VIII, 64 Seiten, mit 3 Abb. (1938). Kart. RM. 6.—.

Bei der großen Anzahl von Versuchen und Arbeiten über Bedeutung und Entstehung des Blutammoniaks, welche mit vielfach unzulänglichen Mitteln gemacht wurden, stellt dieses sowohl die physiologische wie auch die klinische Bedeutung des Blutammoniaks behandelnde Werk von Stanojevit eine Zusammenstellung der neuesten Gesichtspunkte auf diesem Gebiete vor. **Wiener Medizinische Wochenschrift.**

Kolloidchemie des Protoplasmas

Von Dr. **W. W. Lepeschkin,** früher o. ö. Professor an der Universität Kasan, jetzt Professor am Physiologischen Institut der Universität Wien. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 47.)* **2.,** erweiterte u. vollständig umgearbeitete Auflage. XII, 244 Seiten, mit 29 Abb. (1938). RM. 18.—, geb. RM. 19.—.

Jedermann, der auf irgendeinem Gebiet der Erforschung der Funktionen des Protoplasmas arbeitet, wird sich der Führung des Verf. auf dem an sich recht schwierigen Gebiet der Kolloidchemie der lebenden Materie mit Erfolg anvertrauen. Wie immer, wenn Beobachtungen, die in der unbelebten Natur gemacht worden sind, auf Vorgänge in lebenden Zellen übertragen werden, ergibt sich eine Fülle von Einzelbeobachtungen, und vor allen Dingen wuchern in großer Zahl Vorstellungen aller Art. Es ist notwendig, von Zeit zu Zeit die Spreu vom Weizen zu sondern, wieder festen Fuß auf Tatsachenmaterial zu fassen, um dann auf Grund gesicherter Erkenntnis neue Forschungen aufbauen zu können. Zu einer solchen Ausrodung gehören sehr große eigene Erfahrungen. Jedes von dem Verf. bearbeitete Kapitel spricht von solchen. . . . **Zeitschrift für Altersforschung.**

Elektrizität und Eiweiße insbesondere des Zellplasmas

Von Dr. **Hans Pfeiffer,** Bremen. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 21.)* XII, 149 Seiten, mit 7 Abb. (1929). RM. 9.—, geb. RM. 10.20.

Das ungemein interessante und lesenswerte Buch, das ein gewaltiges Literaturmaterial über den Gegenstand bringt, führt den Leser in physikalisch-chemische Eigenschaften des Eiweißes und in die sich daraus ergebenden biologischen Probleme ein. Es dürfte kein Werk vorliegen, das in so knapper Form so die schwierigste Materie behandelt und zugleich an der Hand der Literaturzitate ermöglicht, tiefer in den Stoff einzudringen. **Wiener Medizinische Wochenschrift.**

Virus u. Viruskrankheiten bei Menschen, Tieren u. Pflanzen

Biologische Einführung in die allgemeinen Forschungsergebnisse, praktischen Anwendungen und Arbeitsmethoden. Von Dr. med. **Gustav Seiffert,** Medizinalrat a. D., Planegg/München. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 46.)* XI, 221 Seiten, mit 7 Abb. (1938). RM. 16.—, geb. RM. 17.—.

Das Buch unterrichtet über die allgemeine und die gesamte spezielle Viruslehre (Pocken bei Mensch und Tier, Herpes-Krankheiten, Maul- und Klauenseuche, Epitheliosen, exanthematische Erkrankungen, Viruskrankheiten des menschlichen Atmungsapparates und vor allem die durch neurotrope Virusarten hervorgerufenen Nervensystemkrankheiten). Die Viruskrankheiten der Insekten fehlen ebensowenig wie die der Pflanzen. Besonders begrüßenswert ist das Kapitel über die Methodik der Virusuntersuchung. Das Buch ist nicht nur für den Infektionskliniker wesentlich, sondern auch für den Bakteriologen als Schrifttumsquelle wertvoll. Vor allem ist es auch eine mühelos zu erwerbende Bereicherung für jeden allgemein naturwissenschaftlich interessierten Arzt. **Zentralblatt für innere Medizin.**

Fortschritte der Serologie

Von Dr. med. **Hans Schmidt,** a. o. Prof. für Hygiene, Institut für Experiment. Therapie „Behring-Institut", Marburg a. d. L. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 30.)* VIII, 193 Seiten. Mit 20 Abb. (1933). RM. 12.—, geb. RM. 13.20.

Wer immer sich über die jüngsten Ergebnisse der Serologie in Kürze, aber doch eingehend orientieren oder in einzelnen Fragen über den augenblicklichen Stand der Forschung und des zugehörigen Schrifttums unterrichten will, wird dieses Werk in seinen Bücherschatz einreihen und gar bald als unentbehrlichen Helfer bei eigener Arbeit schätzen lernen. **Wiener klin. Wochenschrift.**

Infektionskrankheiten

Von Prof. Dr. **Werner Schultz,** Dirig. Arzt der II. Inneren Abteilung des Krankenhauses Charlottenburg-West. *(Medizinische Praxis, Band 22.)* XII, 191 Seiten, mit 11 Abb. (1936). RM. 12.—, geb. RM. 13.—.

Es wird, was bei manchen Neuerscheinungen nicht der Fall ist, dem Praktiker ermöglicht, aus dem Buch den für den Einzelfall besten Heilplan aufzubauen. Dafür ist auch die eingehende Besprechung neuerer diagnostischer Hilfsmittel (Auslöschphänomen, Dicktest) usw. von besonderem Wert. Sehr zu begrüßen ist die kurze, übersichtliche Wiedergabe der wichtigsten Tropenkrankheiten. Das Buch wird nach Form und Inhalt dem Praktiker einen großen Dienst leisten. **Deutsches Archiv für Klinische Medizin.**

Endokrine Krankheiten

Von Prof. Dr. **Hans Curschmann,** Rostock. Mit einem Beitrag von Dr. Dr. **F. Prange,** Rostock. *(Medizinische Praxis, Bd. 1.)* 2., verbesserte Auflage. X, 144 Seiten, mit 47 Abb. (1936). RM. 8.—, geb. RM. 9.—.

INHALT (Hauptkapitel): Einführung - Endokrine Erkrankungen der Schilddrüse - Krankheiten der Nebenschilddrüsen - Erkrankungen der Hypophyse - Krankheiten der Nebennieren - Erkrankungen der Keimdrüsen - Register.

Curschmann hat in dieser Richtung mit seinen 144 Seiten, die die endokrinen Störungen behandeln, ein Musterheft geschaffen, das in präziser Form den heutigen Stand des Wissens behandelt. **Schweizer. Medizinische Wochenschrift.**

Das Buch enthält . . . alles Wesentliche über den derzeitigen Stand unserer Kenntnisse über die endokrinen Krankheiten. **Fortschritte der Therapie.**

Theoretische Grundlagen zum Aufbau einer Biolog. Medizin

Von Prof. Dr. **Karl Koetschau,** Direktor der Universitätsklinik und Poliklinik für Biologische Medizin, Jena, u. Prof. Dr. **Adolf Meyer,** Hansische Universität, Hamburg. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 40.)* XVI, 217 Seiten, mit 8 Abb. und 1 Klapptafel. (1936). RM. 12.—, geb. RM. 13.—.

Allgemeine technische Mikrobiologie

Von Prof. Dr. **Alexander Janke,** Technische Hochschule, Wien. *(Technische Fortschrittsberichte, Band 4.)* I. Teil: **Die Mikroorganismen.** XII, 342 Seiten, mit 16 Abb. im Text und auf 1 Tafel. (1924). RM. 10.80, geb. RM. 12.—.

Arbeitsmethoden der Mikrobiologie

Ein Praktikum für Studierende an Hochschulen und zum Selbstunterricht mit besonderer Berücksichtigung der technischen Mikrobiologie. Von Prof. Dr. **Alexander Janke,** Wien, und Prof. Dr. **Heinrich Zikes,** Technische Hochschule Wien. XII, 183 Seiten, mit 35 Abb. (1928). RM. 11.70, geb. RM. 13.—.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Buchdruckerei Richard Hahn (H. Otto) in Leipzig

Virus u. Viruskrankheiten bei Menschen, Tieren u. Pflanzen

Biologische Einführung in die allgemeinen Forschungsergebnisse, praktischen Anwendungen und Arbeitsmethoden. Von Dr. med. **Gustav Seiffert,** Medizinalrat a. D., Planegg/München. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 46.)* XI, 221 Seiten, mit 7 Abb. (1938). RM. 16.—, geb. RM. 17.—.

Das Buch unterrichtet über die allgemeine und die gesamte spezielle Viruslehre (Pocken bei Mensch und Tier, Herpes-Krankheiten, Maul- und Klauenseuche, Epitheliosen, exanthematische Erkrankungen, Viruskrankheiten des menschlichen Atmungsapparates und vor allem die durch neurotrope Virusarten hervorgerufenen Nervensystemkrankheiten). Die Viruskrankheiten der Insekten fehlen ebensowenig wie die der Pflanzen. Besonders begrüßenswert ist das Kapitel über die Methodik der Virusuntersuchung. Das Buch ist nicht nur für den Infektionskliniker wesentlich, sondern auch für den Bakteriologen als Schrifttumsquelle wertvoll. Vor allem ist es auch eine mühelos zu erwerbende Bereicherung für jeden allgemein naturwissenschaftlich interessierten Arzt. **Zentralblatt für Innere Medizin.**

Fortschritte der Serologie

Von Dr. med. **Hans Schmidt,** a. o. Prof. für Hygiene, Institut für Experiment. Therapie „Behring-Institut", Marburg a. d. L. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 30.)* VIII, 193 Seiten. Mit 20 Abb. (1933). RM. 12.—, geb. RM. 13.20.

Wer immer sich über die jüngsten Ergebnisse der Serologie in Kürze, aber doch eingehend orientieren oder in einzelnen Fragen über den augenblicklichen Stand der Forschung und des zugehörigen Schrifttums unterrichten will, wird dieses Werk in seinen Bücherschatz einreihen und gar bald als unentbehrlichen Helfer bei eigener Arbeit schätzen lernen. **Wiener klin. Wochenschrift.**

Infektionskrankheiten

Von Prof. Dr. **Werner Schultz,** Dirig. Arzt der II. Inneren Abteilung des Krankenhauses Charlottenburg-West. *(Medizinische Praxis, Band 22.)* XII, 191 Seiten, mit 11 Abb. (1936). RM. 12.—, geb. RM. 13.—.

Es wird, was bei manchen Neuerscheinungen nicht der Fall ist, dem Praktiker ermöglicht, aus dem Buch den für den Einzelfall besten Heilplan aufzubauen. Dafür ist auch die eingehende Besprechung neuerer diagnostischer Hilfsmittel (Auslöschphänomen, Dicktest) usw. von besonderem Wert. Sehr zu begrüßen ist die kurze, übersichtliche Wiedergabe der wichtigsten Tropenkrankheiten. Das Buch wird nach Form und Inhalt dem Praktiker einen großen Dienst leisten. **Deutsches Archiv für Klinische Medizin.**

Endokrine Krankheiten

Von Prof. Dr. **Hans Curschmann,** Rostock. Mit einem Beitrag von Dr. Dr. **F. Prange,** Rostock. *(Medizinische Praxis, Bd. 1.)* 2., verbesserte Auflage. X, 144 Seiten, mit 47 Abb. (1936). RM. 8.—, geb. RM. 9.—.

INHALT (Hauptkapitel): Einführung - Endokrine Erkrankungen der Schilddrüse - Krankheiten der Nebenschilddrüsen - Erkrankungen der Hypophyse - Krankheiten der Nebennieren - Erkrankungen der Keimdrüsen - Register.

Curschmann hat in dieser Richtung mit seinen 144 Seiten, die die endokrinen Störungen behandeln, ein Musterheft geschaffen, das in präziser Form den heutigen Stand des Wissens behandelt. **Schweizer. Medizinische Wochenschrift.**

Das Buch enthält . . . alles Wesentliche über den derzeitigen Stand unserer Kenntnisse über die endokrinen Krankheiten. **Fortschritte der Therapie.**

Theoretische Grundlagen zum Aufbau einer Biolog. Medizin

Von Prof. Dr. **Karl Koetschau,** Direktor der Universitätsklinik und Poliklinik für Biologische Medizin, Jena, u. Prof. Dr. **Adolf Meyer,** Hansische Universität, Hamburg. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 40.)* XVI, 217 Seiten, mit 8 Abb. und 1 Klapptafel. (1936). RM. 12.—, geb. RM. 13.—.

Allgemeine technische Mikrobiologie

Von Prof. Dr. **Alexander Janke,** Technische Hochschule, Wien. *(Technische Fortschrittsberichte, Band 4.)* I. Teil: **Die Mikroorganismen.** XII, 342 Seiten, mit 16 Abb. im Text und auf 1 Tafel. (1924). RM. 10.80, geb. RM. 12.—.

Arbeitsmethoden der Mikrobiologie

Ein Praktikum für Studierende an Hochschulen und zum Selbstunterricht mit besonderer Berücksichtigung der technischen Mikrobiologie. Von Prof. Dr. **Alexander Janke,** Wien, und Prof. Dr. **Heinrich Zikes,** Technische Hochschule Wien. XII, 183 Seiten, mit 35 Abb. (1928). RM. 11.70, geb. RM. 13.—.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Buchdruckerei Richard Hahn (H. Otto) in Leipzig

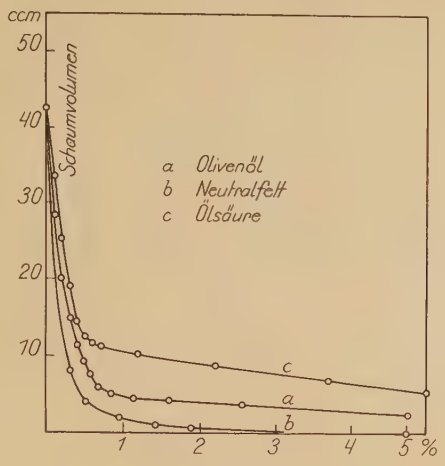


Fig. 4

c) Fettsäuren. Als Beispiel diente Ölsäure; sie zeigte einen ganz ähnlichen Kurvenverlauf wie die Neutralfette, die schaumvermindernde Wirkung ist jedoch schwächer als bei diesen (siehe Fig. 4, c).

d) Seifen. Die Wirkung zugesetzter Seifen wird eine verschiedene sein, je nachdem, ob eine saure oder eine alkalische Glutinlösung vorliegt. Im ersten Fall wird freie Fettsäure in höherer Konzentration zur Geltung kommen. Untersucht wurde sowohl Natrium- als auch Kalziumoleat.

Die aus Ölsäure hergestellte Natronseife wurde völlig getrocknet und in Wasser gelöst, ein Auflösen unmittelbar in der Leimlösung erwies sich als undurchführbar. Versuchsreihe 5,a wurde mit dem sauren Leim K 8 durchgeführt, für 5,b wurde diesem Leim eine geringe Menge von n/10 Natronlauge zugefügt.

Die Kalkseife für Versuchsreihe 5,c wurde durch Fällen des Natriumoleats mit Kalziumchlorid hergestellt und in fein pulverisierter Form dem Leim zugesetzt (Tabelle V, Fig. 5).

Das eigenartige Verhalten des Natriumoleats ist auf Hydrolyse zurückzuführen. Die freie Fettsäure der stark hydrolysierten verdünnten Seifenlösungen wirkt, wie oben festgestellt, stark schaumdämpfend. Bei höheren Seifenkonzentrationen kommt dann auch die nicht gespaltene Seife zur Geltung, welche die Schaumbildung verstärkt.

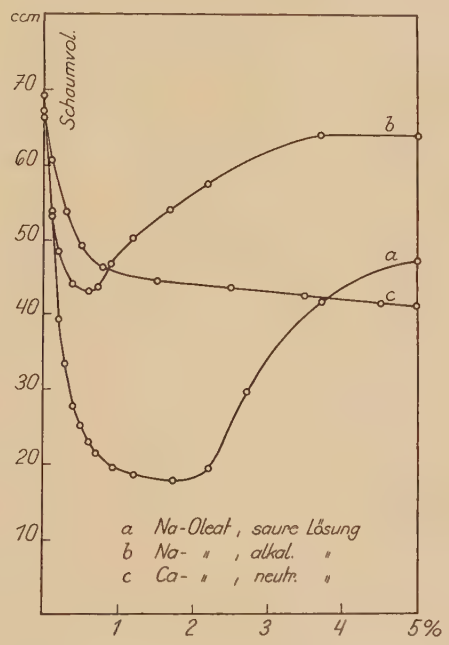


Fig. 5

Tabelle V.

a) Na-Oleat, saure Lösung		b) Na-Oleat, alkalische Lösung		c) Ca-Oleat, neutrale Lösung	
zusätzl. Fettsäure Proz.	Schaumzahl ccm	zusätzl. Fettsäure Proz.	Schaumzahl ccm	zusätzl. Fettsäure Proz.	Schaumzahl ccm
0,0	68,8	0,0	66,3	0,0	67,0
0,1	53,3	0,1	53,8	0,1	60,6
0,2	39,3	0,2	48,4	0,3	53,8
0,3	33,5	0,4	44,0	0,5	51,8
0,4	27,7	0,6	43,2	0,7	49,2
0,5	25,0	0,7	43,7	1,0	46,3
0,6	23,0	0,9	46,8	1,5	44,4
0,7	21,3	1,2	50,2	2,5	43,5
0,9	19,5	1,7	54,0	3,5	42,5
1,2	18,5	2,2	57,5	4,5	41,3
1,7	18,0	3,7	63,7	5,0	40,8
2,2	19,6	5,0	63,5	—	—
2,7	29,3	—	—	—	—
3,7	41,7	—	—	—	—
5,0	47,0	—	—	—	—

Kalkseife, die in Wasser äußerst schwer löslich ist und keinen Schaum bildet, zeigt den normalen Kurvenverlauf geringer Fettsäurekonzentrationen.

5. Einfluß der Abbauprodukte auf die Schaumbildung.

Die bedeutsame Rolle, die in der Literatur[4]) den Abbauprodukten für die Schaumfähigkeit der Leime zugesprochen wird, mußte deshalb näher untersucht werden, weil die Knochenleime eine auffallend höhere Schaumbildung aufweisen und vermutet wird, daß dies auf einen höheren Gehalt an Abbauprodukten zurückzuführen ist. Die Anwendung höherer Temperaturen bei der Fabrikation des Knochenleims bedingt hier einen stärkeren Abbaugrad der Glutinsubstanz.

Höhere Konzentrationen von Alkali oder Säure anzuwenden bietet kein praktisches Interesse; auch ist der langsam verlaufende Abbau der Beobachtung besser zugänglich.

Eine 10proz. Lösung des schwach alkalischen Leims H 4 wurde am Rückflußkühler im siedenden Wasserbad erhitzt, in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen und mit diesen die Schaumprüfung ausgeführt. Da nach 3 Minuten keine scharfe Ablesung der Schaumschicht möglich war, wurde die Schaumhöhe je nach 5 Minuten bestimmt.

Für die Thermolyse eines sauren Leims wurde Knochenleim K 8 gewählt und ebenso verfahren wie bei Leim H 4. Hier erfolgte die Schaumbestimmung nach 3 Minuten. Die Schaumzahlen für beide Versuchsreihen finden sich in Tabelle VI.

Tabelle VI.

Versuchsdauer Stunden	Alkalischer Abbau, Leim H 4			Saurer Abbau, Leim K 8		
	p_H	Viskosität E.G.	Schaumzahl ccm	p_H	Viskosität E.G.	Schaumzahl ccm
0	7,5	2,06	17,4	5,9	1,35	52,5
1	7,5	—	11,0	5,9	—	47,6
2	7,5	—	8,9	5,9	—	46,8
3	7,5	—	9,4	5,9	—	47,5
4	7,5	—	10,1	5,9	—	47,4
5	7,5	—	9,3	5,9	—	46,1
6	7,5	—	8,4	5,9	—	44,8
7	7,5	—	8,0	5,9	—	43,5
8	7,5	—	7,5	5,9	—	41,6
9	7,5	1,34	7,3	5,9	1,25	40,1
17	—	—	4,6	—	—	35,7

Der Verlauf des Abbaus der Glutinsubstanz ist keineswegs aufgeklärt, die Viskosität der Glutinlösungen nimmt bei der Thermolyse anfangs schneller, dann langsamer ab. Es herrscht die Anschauung, daß anfänglich nur eine Desaggregation der Glutinmicellen, im späteren Verlauf auch ein chemischer Abbau einsetzt.

Tabelle VII.

Lösung A: 10proz. Leimlösung, nicht abgebaut.
Lösung B: 10proz. Leimlösung, 9 Stunden erhitzt

Mischungsverhältnis Lösung A ccm	Mischungsverhältnis Lösung B ccm	Alkalischer Abbau Leim H 4 Schaumzahl ccm	Saurer Abbau Leim K 8 Schaumzahl ccm
25,0	0,0	17,3	52,3
22,5	2,5	18,5	49,7
20,0	5,0	18,8	48,9
15,0	10,0	17,2	45,4
10,0	15,0	15,1	44,2
5,0	20,0	12,0	42,4
2,5	22,5	10,1	41,4
0,0	25,0	7,4	40,1

[4]) Z. B. Gerngroß-Goebel, Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation (Dresden und Leipzig 1933), S. 359.

Um den Einfluß bestimmter Konzentrationen der Abbauprodukte auf die Schaumbildung zu erfassen, wurde der abgebaute Leim in ab-

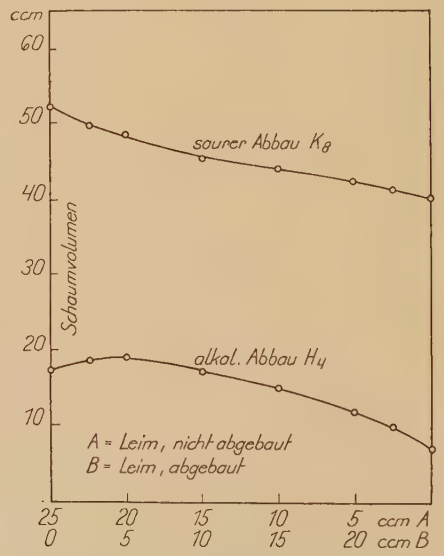


Fig. 6

gestuftem Verhältnis mit nicht abgebautem Leim gemischt und auch für diese Mischungsreihen die Schaumzahlen ermittelt (Tabelle VII, Fig. 6).

Wie schon erwähnt, finden sich in der Literatur Angaben, daß ein Gehalt des Leims an Abbauprodukten ein verstärktes Schäumen hervorruft. Die vorstehenden Versuche zeigen gerade das Gegenteil. Bei Hautleim erfolgt in den ersten Stunden ein besonders auffallender Rückgang der Schaumbildung.

Wie später gezeigt wird, sind die Stoffe, die bei Abbau des Glutins im sauren Medium (Knochenleim) auftreten, stärker kapillaraktiv als die ursprüngliche Glutinsubstanz, bei alkalischer Reaktion (Hautleim) herrscht das umgekehrte Verhältnis; trotzdem nimmt in beiden Fällen die Schaumbildung im Verlauf des Abbaues ab. Die Verringerung der Schaumbildung durch abnehmende Teilchengröße infolge der Desaggregation überwiegt den Einfluß der veränderten Oberflächenspannung.

6. Fettgehalt und Oberflächenspannung.

a) Wirkung von Neutralfett. Die Abstufung der Konzentration des Fettzusatzes geschah wie bei den früheren Versuchen. Untersucht wurde zunächst der Einfluß von Neutralfetten auf den Leim K 6. Die Messung der Oberflächenspannung wurde einmal sofort nach Herstellung der Lösungen (a), ein zweitesmal nach einer Wartezeit von 24 Stunden (b) vorgenommen. Die Meßergebnisse finden sich in Tabelle VIII und Fig. 7.

Tabelle VIII.

Leim K 6 mit Zusatz von:					
a) Olivenöl			b) Neutralfett		
zusätzlicher Fettgehalt Proz.	Oberflächenspannung sofort Dyn/cm	nach 24 Stdn. Dyn/cm	zusätzlicher Fettgehalt Proz.	Oberflächenspannung sofort Dyn/cm	nach 24 Stdn. Dyn/cm
0,00	50,00	50,00	0,00	50,00	50,00
0,10	—	49,92	0,48	51,60	49,75
0,26	51,15	49,88	0,95	52,10	49,50
0,52	51,90	49,63	1,43	51,66	49,19
0,78	—	49,60	—	—	—
1,05	—	49,45	—	—	—
1,57	50,80	49,15	1,91	50,90	—
2,61	50,18	48,68	2,86	—	48,40
5,22	50,25	47,40	4,77	50,68	47,43
c) tierisches Öl:					
5,04	—	47,25	—	—	—

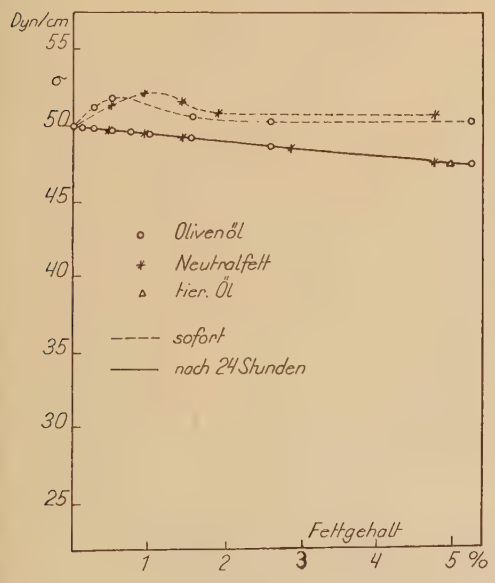


Fig. 7

Der für obige Versuche verwendete Leim K 6 weist eine ausgesprochen hohe Oberflächenspannung auf; aus diesem Grund wurde die Untersuchung auf weitere Leimsorten ausgedehnt.

Der eigenartige Verlauf der Oberflächenspannung bei Leim K 6 scheint eine Ausnahme zu sein, da dessen Oberflächenspannung eine extrem hohe ist. Es zeigt sich hier bei Untersuchung der frisch hergestellten Lösungen ein Anstieg bis zu einem Maximum, dann erfolgt ein Rückgang und im weiteren Verlauf bleiben die Werte konstant. Nach 24stündiger Wartezeit nehmen die Werte der Oberflächenspannung dagegen gleichmäßig ab.

Bei den übrigen Leimen zeigt sich kein erheblicher Einfluß der Alterung (Tabelle IX, Fig. 8).

b) Wirkung freier Fettsäuren. Verwendet wurden für die Versuche die Leime K 6 und K 8, als Zusatz diente Ölsäure bis zu 5 Proz. (Tabelle X, Fig. 9.).

Tabelle IX.

Leim K 9 mit Zusatz von: a) Olivenöl: zusätzlicher Fettgehalt Proz.	Oberflächenspannung nach 24 Stdn. Dyn/cm	nach 48 Stdn. Dyn/cm	b) Neutralfett: zusätzlicher Fettgehalt Proz.	Oberflächenspannung nach 2 Stdn. Dyn/cm	nach 60 Stdn. Dyn/cm
0,00	39,50	39,50	0,00	39,50	39,50
0,47	41,05	40,82	0,48	41,83	40,82
1,19	43,00	42,60	1,19	—	42,53
2,37	43,63	43,60	1,67	43,61	—
4,75	41,87	41,87	2,38	44,18	43,48
			3,58	43,27	43,12
			4,77	41,87	41,87

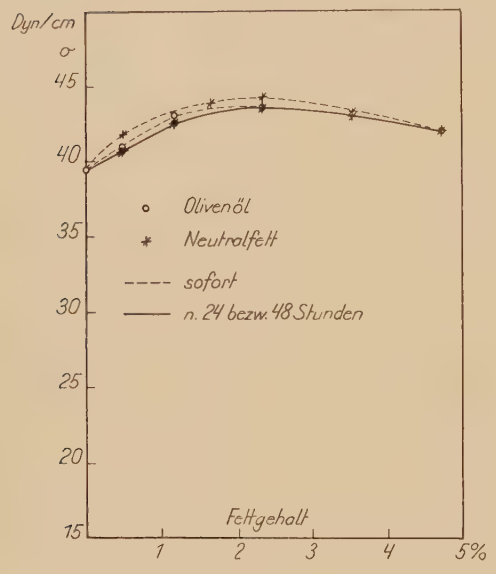


Fig. 8

Tabelle X.

Leim K 6, Zusatz Ölsäure zusätzlicher Fettgehalt Proz.	Oberflächenspannung Dyn/cm	Leim K 8, Zusatz Ölsäure zusätzlicher Fettgehalt Proz.	Oberflächenspannung Dyn/cm
0,0	50,00	0,0	42,90
0,1	44,12	0,2	36,00
0,2	41,59	0,5	33,20
0,3	40,18	1,0	30,40
0,5	38,60	1,5	29,13
1,0	36,35	2,5	28,00
1,5	35,32	5,0	25,93
2,5	33,76	—	—
5,0	30,37	—	—

Freie Ölsäure wirkt der Glutinlösung gegenüber als typisch kapillaraktiver Stoff. Geringe Zusätze verursachen einen starken Abfall der Oberflächenspannung.

c) Einwirkung von Seifen. Natronseife wurde in saurer Lösung (Leim K 8), sowie in alkalischer Lösung (Leim K 8 + Natronlauge),

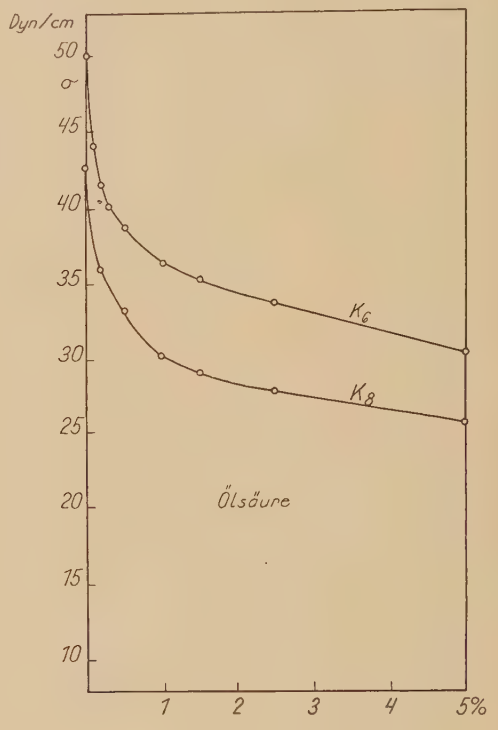


Fig. 9

wie bei obigen Versuchen einer 10proz. Leimlösung zugesetzt; weiterhin wurde auch das Verhalten von Kalkseife (Kalziumpalmitat) geprüft (Tab. XI, Fig. 10).

Es zeigt sich, daß die Seifen Glutinlösungen gegenüber als kapillaraktive Stoffe wirksam sind; allerdings erniedrigen sie die Oberflächenspannung nicht so stark wie die freie Ölsäure. Die Reihenfolge des Wirkungsgrades der Seifen — Kalkseife, Natronseife + alkalischer Leim, Natronseife + saurer Leim — fällt mit der Reihenfolge ihres Hydrolysegrades, d. h. mit dem Gehalt an freier Fettsäure zusammen.

d) Wirkung der Abbauprodukte auf die Oberflächenspannung. Von ganz be-

Tabelle XI.

a) Na-Oleat, saure Lösung		b) Na-Oleat, alkalische Lösung		c) Ca-Oleat, neutrale Lösung	
zusätzliche Fettsäure Proz.	Oberflächenspannung Dyn/cm	zusätzliche Fettsäure Proz.	Oberflächenspannung Dyn/cm	zusätzliche Fettsäure Proz.	Oberflächenspannung Dyn/cm
0,00	43,00	0,00	42,90	0,00	43,18
0,25	37,45	0,20	37,20	0,20	40,82
0,50	34,25	0,50	34,04	0,50	39,62
0,99	31,65	0,99	32,20	1,00	36,52
1,49	30,18	1,49	30,95	1,50	35,40
2,98	28,70	2,98	29,83	3,00	34,60
4,97	27,60	4,97	29,30	5,00	34,28

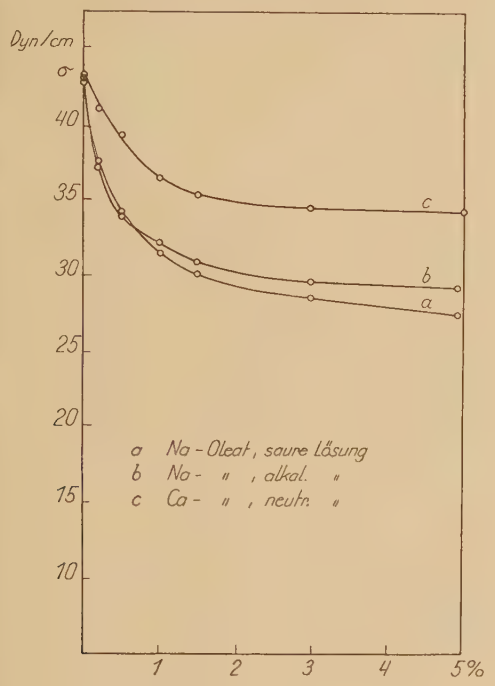


Fig. 10

beim sauren Knochenleim dagegen abnimmt (siehe Fig. 11).

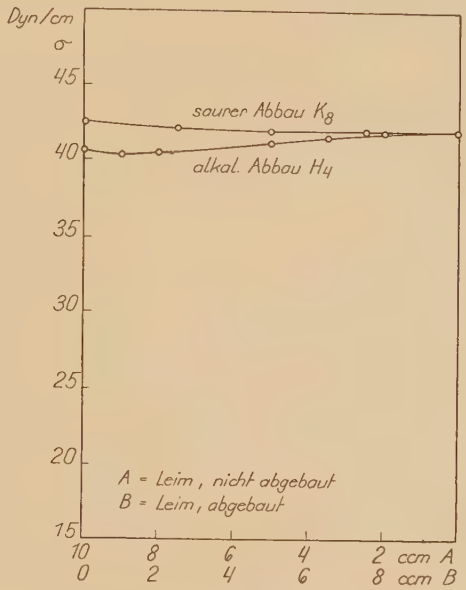


Fig. 11

sonderem Interesse ist bei den technischen Glutinpräparaten der Einfluß der Abbauprodukte, da er weitgehend den Gebrauchswert dieser Erzeugnisse beeinflußt. Der Abbau wurde in gleicher Weise wie früher bei den Untersuchungen über Schaumwirkung durchgeführt. Es zeigte sich dabei ganz allgemein, daß die Oberflächenspannung durch die Gegenwart von Abbauprodukten nur in ganz geringem Maße beeinflußt wird.

Zwei derartige Versuchsreihen, je ein Abbau in saurem bzw. alkalischem Medium, wobei den betreffenden Glutinlösungen Abbauprodukte in steigenden Mengen zugefügt wurden, lassen die geringe Veränderlichkeit erkennen.

Bemerkenswert ist, daß bei alkalischem Hautleim die Oberflächenspannung zunimmt,

Ackermann[5]) gibt an, daß sich bei der Thermolyse (leider ohne Kennzeichnung des p_H-Wertes) die Oberflächenspannung bis zu einer Kochdauer von 70 Stunden erniedrigt.

7. Einfluß des p_H-Wertes auf die Oberflächenspannung und Schaumbildung von Glutinlösungen.

Die Angaben, die sich hierüber in der Literatur finden, sind einander stark widersprechend[6]). Als Versuchsmaterial diente je ein Hautleim und ein Knochenleim, deren Wasserstoffionenkonzentration durch Säure- bzw. Alkalizusatz variiert wurde. Zu diesem Zweck wurden 25 ccm

[5]) Ackermann, loc. cit.

[6]) Gerngroß-Goebel, loc. cit., S. 87; Ackermann, loc. cit., S. 10; Jermolenko, Kolloid-Z. **48**, 141 (1929), daselbst weitere Literaturangaben.

der betreffenden Leimlösung mit einer durch Vorversuche ermittelten Menge von n/10 Salzsäure oder Natronlauge versetzt und dann mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle XII und Fig. 12/13 wiedergegeben.

Tabelle XII.

a) Knochenleim K 8: Zusatz: n/10 HCl ccm	Zusatz: n/10 NaOH ccm	p_H	Oberfl.-Spannng. Dyn/cm	Schaumzahl ccm	b) Hautleim H 4: Zusatz: n/10 HCl ccm	Zusatz: n/10 NaOH ccm	p_H	Oberfl.-Spannng. Dyn/cm	Schaumzahl ccm
0	20	8,5	42,25	50,4	0	7,5	8,9	42,85	10,2
0	15	8,1	42,20	58,8	0	6,0	8,4	42,62	13,2
0	10	7,8	42,36	61,3	0	5,0	8,2	42,58	22,2
0	5	6,9	42,60	66,2	0	0	7,5	40,50	32,2
0	0	5,9	42,84	69,0	5,0	0	6,9	39,03	32,0
2,5	0	5,4	42,90	69,5	7,5	0	6,5	38,33	30,6
5,5	0	4,9	43,10	70,0	10,0	0	5,9	39,36	29,6
10	0	4,5	43,10	70,2	13,0	0	5,5	39,70	30,6
15	0	4,3	42,81	69,3	17,5	0	4,9	40,35	31,4
20	0	4,0	42,60	69,6	25	0	4,5	40,30	28,8
25	0	3,6	42,50	75,5	2,0 (2 n)	0	3,5	40,22	24,3

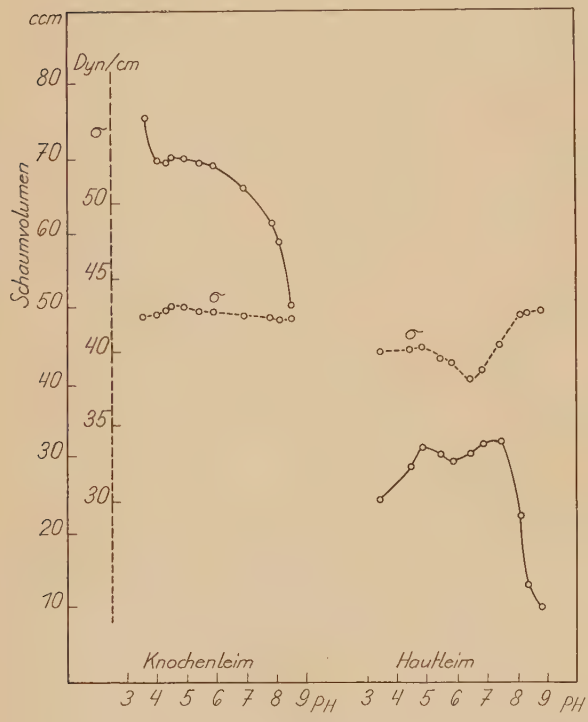


Fig. 12/13

Die beiden Glutinpräparate Hautleim H 4 und Knochenleim K 8 zeigen bei gleichen p_H-Werten bemerkenswerte Unterschiede bezüglich Schaumbildung und Oberflächenspannung. Die sonstigen Unterschiede beider Leimarten z. B. in bezug auf Gehalt an Fremdstoffen treten gegenüber dem p_H-Wert durchaus in den Vordergrund. Sehr wahrscheinlich übt der Gehalt an Kalkseife, besonders bei Hautleim, einen wesentlichen Einfluß aus.

Bei Knochenleim nehmen Schaumbildung und Oberflächenspannung nach der Richtung des sauren Gebiets hin allmählich zu, der isoelektrische Punkt (bei Glutin $p_H = 5{,}8$) nimmt keine bevorzugte Stellung ein. Eine bei den stärker sauren Lösungen auftretende Flockung, die offenbar auf Zusatz von Klärmitteln zurückzuführen ist, erhöht merklich die Schaumbildung.

Bei Hautleim tritt ein Minimum der Oberflächenspannung bei $p_H = 6{,}5$ deutlich zutage, von da ab erfolgt ein starker Anstieg im alkalischen Gebiet.

Genau entgegengesetzt ist der Verlauf der Kurve der Schaumbildung, letztere geht, dies gilt übrigens auch für Knochenleim, bei zunehmender alkalischer Reaktion stark zurück. Eine Flockung ist bei Hautleim nicht zu beobachten.

8. Wirkung von Schaumverhütungsmitteln.

Als Schaumverhütungsmittel dienen außer natürlichen Neutralfetten und Ölen, deren schaumdämpfende Wirkung seit alters her bekannt ist, eine Reihe von Spezialpräparaten. Die Wirkung einiger solcher Produkte auf Glutinlösungen im Vergleich zu Neutralfetten wurde in den nachstehenden Versuchsreihen festgestellt. Verwendet wurden 10proz. Lösungen der Knochenleime K 8 und K 9 und 3 verschiedene Schaumverhütungsmittel, die nachstehend als L. L., A. E. und A 305 bezeichnet sind (siehe Tabelle XIII, Fig. 14 und 15).

Die untersuchten Schaumverhütungsmittel erniedrigen alle die Oberflächenspannung, doch erreicht diese Herabsetzung bei weitem nicht das Ausmaß wie bei ausgesprochen kapillar-

Tabelle XIII.

Schaumverhütungsmittel: „L. L." Zusatz Proz.	„L. L." Schaumzahl ccm	„L. L." Oberfl.-Spanng. Dyn/cm	„A. E." Zusatz Proz.	„A. E." Schaumzahl ccm	„A. E." Oberfl.-Spanng. Dyn/cm	„A. 305" Zusatz Proz.	„A. 305" Schaumzahl ccm	„A. 305" Oberfl.-Spanng. Dyn/cm
0,00	68,3	43,10	0,0	69,5	39,60	0,00	69,5	39,60
0,02	37,9	41,18	0,1	48,0	36,20	0,14	24,3	37,15
0,04	28,7	40,90	0,2	25,4	34,93	0,25	7,7	36,16
0,06	18,8	40,60	0,3	15,5	34,10	0,50	3,0	34,52
0,10	11,2	40,30	0,5	4,4	32,84	1,00	2,5	33,40
0,20	7,6	—	0,7	4,0	—	—	—	—
0,30	5,2	39,90	1,0	2,0	31,60	—	—	—
0,40	1,5	—	—	—	—	—	—	—
0,50	1,5	39,80	—	—	—	—	—	—
1,00	1,5	39,45	—	—	—	—	—	—

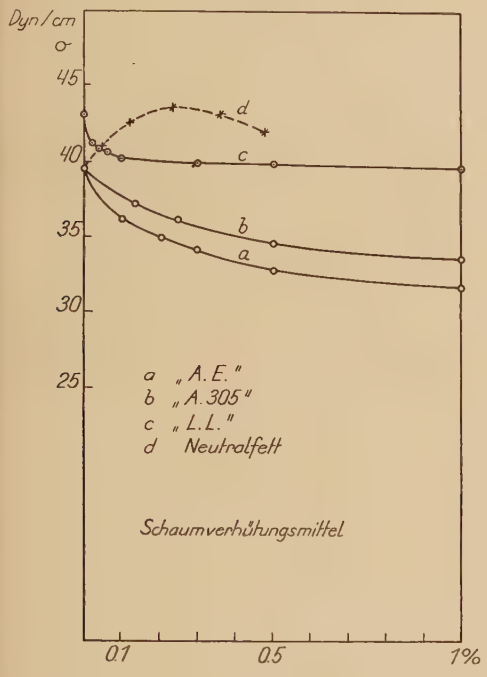


Fig. 14

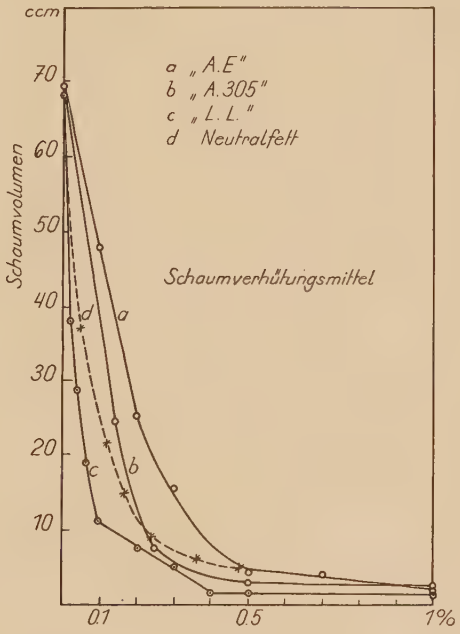


Fig. 15

aktiven Stoffen. Unabhängig davon ist bei diesen Produkten eine hervorragende schaumdämpfende Wirkung zu beobachten, dasselbe gilt übrigens auch für das gleichzeitig untersuchte Neutralfett.

9. Zusammenhänge zwischen Schaumbildung und Oberflächenspannung.

Schon Wo. Ostwald und Steiner[7]) stellten fest, daß Schaumbildung und Oberflächenspannung weitgehend voneinander unabhängig sind. Aus vorliegender Arbeit ergeben sich ebenfalls Beispiele, die diese Beobachtung bestätigen. Es zeigte sich, daß Stoffe, die die Oberflächenspannung von Glutinlösungen erniedrigen, zum Teil auch die Schaumbildung herabsetzen, zum Teil jedoch vermehrten Schaum erzeugen. Anderseits wieder kann eine Schaumvernichtung erreicht werden teils durch Zusatz von solchen Stoffen, die die Oberflächenspannung erhöhen, teils von solchen, welche sie erniedrigen.

Keineswegs ist also die Erniedrigung der Oberflächenspannung, die von irgendwelchen Stoffen in Glutinlösungen hervorgerufen wird, als Maß für die schaumverhütende Wirkung zu betrachten.

[7]) Wo. Ostwald und Steiner, Kolloid-Z. **36**, 342 (1925).

Bedeutsam in diesem Zusammenhang ist die Bemerkung von L. de Caro und Laporta[8]), daß die Proteine die Oberflächenspannung des Wassers nur erniedrigen, wenn sie sich in molekulardispersem Zustand befinden. Im Hinblick auf die bei Leim und Gelatine vorliegenden Verhältnisse ist diese Grenze wohl zu scharf gezogen. Auf jeden Fall trifft es aber zu, daß die Teilchen von geringem Dispersitätsgrad die Oberflächenspannung wenig beeinflussen. Für die Schaumbildung sind dagegen gerade die Teilchen von kolloiddisperser bis grobdisperser Größenordnung von größtem Einfluß. Aus diesem Grund ist auch die weitgehende Unabhängigkeit von Schaumbildung und Oberflächenspannung verständlich.

Der Vorgang der Schaumvernichtung kann nur in Zusammenhang mit der Schaumentstehung erklärt werden. Überblicken wir die Theorien der Schaumbildung, so ist in diesem Zusammenhang vor allem an die Häutchenbildung zu denken. Es ist erwiesen, daß Glutinlösungen die Fähigkeit besitzen, solche stabile Oberflächenmembranen zu bilden. Diese Fähigkeit müßte ihnen bei der Schaumverhütung genommen werden oder aber müssen die mechanischen Eigenschaften der Häutchen ungünstig beeinflußt werden. Die meist gebräuchliche Theorie, welche die Schaumzerstörung auf eine Verdrängung der schaumbildenden Substanz aus der Oberfläche zurückführt, erscheint keineswegs völlig befriedigend. Es ist nicht einzusehen, daß ein Oberflächenhäutchen, also eine zusammenhängende Membran, die eine gewisse mechanische Festigkeit besitzt, aus der Oberfläche verdrängt werden könnte. Wenn sie nur in tiefere Schichten der Schaumlamellen gedrängt würde, so müßte der Schaum nicht unbedingt zusammenfallen.

[8]) L. de Caro und Laporta, Ref. Chemiker-Ztg. **2**, 3114 (1929).

Es kann auch die Annahme gemacht werden, daß sich in der Oberflächenhaut durch die zugesetzten Stoffe schwache Punkte ausbilden. Da nun in der Schaumblase gegenüber der Atmosphäre ein Überdruck herrscht, so kann dieser an der schwachen Stelle die Blasenwand durchbrechen und so der Schaum zerstört werden. Es genügt natürlich eine geringe Anzahl solcher Punkte minimaler Festigkeit, was verständlich machen würde, daß schon geringe Mengen dieser Stoffe ausreichen, um eine stark schaumdämpfende Wirkung auszuüben. Zuverlässige Beweise für eine solche Deutung fehlen allerdings bis jetzt noch.

10. Zusammenfassung.

a) Die Oberflächenspannung von Glutinlösungen (Hautleim und Knochenleim) wurde nach der Methode des maximalen Blasendrucks mit dem Kapillarimeter nach Cassel gemessen. Der Grad der Schaumbildung konnte mit genügender Zuverlässigkeit durch ein einfaches Schüttelverfahren ermittelt werden.

b) Neutralfette und freie Fettsäuren setzen die Schaumbildung von Glutinlösungen stark herab. Bei Zusatz von Seifen ist der Grad der Hydrolyse maßgebend für die Schaumentwicklung.

c) Zwischen Schaumbildung und Oberflächenspannung besteht kein unmittelbarer Zusammenhang.

d) Die Abbauprodukte des Glutins bewirken keine Schaumvermehrung, auch ihr Einfluß auf die Oberflächenspannung ist sehr gering.

e) Der Einfluß des p_H-Werts auf die Oberflächenspannung ist nicht einheitlich, die Schaumbildung von Glutinlösungen geht im alkalischen Gebiet eindeutig zurück.

S. P. L. Sørensen und die Kolloidchemie.

S. P. L. Sørensen war bekanntlich ein „Gegner der Kolloidchemie", der einmal in geradezu biblischem Zorn „die Kolloidchemiker" verantwortlich machte sogar für die nach seiner Meinung zu geringen Fortschritte der Eiweißchemie. Die Leser der Kolloid-Zeitschrift werden vielleicht fragen, warum gerade in vorliegender Zeitschrift — übrigens auf besonderen Wunsch des Unterzeichneten — im vorangehenden Heft eine so ausführliche Würdigung seines Werkes und seines Lebens durch seinen langjährigen Mitarbeiter und Nachfolger K. Linderstrøm-Lang erfolgte. Hierauf ist folgendes zu sagen:

Trotz seiner allzu zurückhaltenden Einstellung in manchen theoretischen Fragen war der Vater des p_H ein großer Forscher, besonders ein großer Experimentator und Analytiker, und seine Arbeiten haben auch die unseren maßgebend

beeinflußt. Sodann aber war S. P. L. Sørensen ein vorbildlich vornehmer Gegner. Wir Kolloidchemiker senken unseren Degen vor der Persönlichkeit S. P. L. Sørensen's.

Nicht aber bedeutet diese letzte überzeugte Ehrung S. P. L. Sørensen's auch durch uns Kolloidchemiker, daß wir unsere Erkenntnis: ein umfassendes Studium der Eiweißkörper ist ohne Heranziehung kolloidchemischer Gesichtspunkte, kolloidchemischer Variablen und kolloidchemischer Methoden unmöglich, etwa nunmehr für irrtümlich halten. Wir Kolloidchemiker fühlen uns keineswegs „besiegt", wie ein Abschnitt (Kolloid-Z. **88**, 132, 1939) in der sonst so vortrefflichen Biographie Linderstrøm-Lang's dies sehr emphatisch zu verstehen geben möchte. Im Gegenteil. Der sorgfältige Experimentator S. P. L. Sørensen hat uns selbst die objektivsten Beweise für die Richtigkeit unserer Auffassung gegeben. So blieb es, um nur ein Beispiel unter vielen zu nennen, Linderstrøm-Lang[1]) und Sørensen[2]) vorbehalten, in die klassische Definition der Löslichkeit (Menge pro Volum) im Falle des Kaseins noch die Dimensionen, die Umdrehungsgeschwindigkeit und die Umdrehungszeit der Zentrifuge aufzunehmen, die zur Trennung von Lösung und Bodenkörper benutzt werden müssen usw. Seit jener ausführlichen Diskussion vor gerade 10 Jahren in Band **49** vorliegender Zeitschrift hat Sørensen sich übrigens niemals wieder öffentlich (soweit dem Unterzeichneten bekannt) über die „Kolloidchemiker" erzürnt. Im Gegenteil, nicht nur der Unterzeichnete persönlich, sondern auch die Kolloid-Gesellschaft hat in späteren Jahren sehr freundliche Briefe von Sørensen erhalten. Desgleichen hat Sørensen von selbst ein Jahr nach der großen Auseinandersetzung in vorliegender Zeitschrift seine schöne Arbeit „über reversibel dissoziierbare Komponentensysteme" der Kolloid-Zeitschrift zur Veröffentlichung eingeschickt, so daß die Gegensätze und Mißverständnisse zwischen Sørensen und „den Kolloidchemikern" sich im letzten Jahrzehnt seines Lebens zweifellos milderten.

Diese freundliche Tatsache möchte der Unterzeichnete ganz gewiß nicht versäumen, hier nachzutragen.

Wo. Ostwald.

[1]) K. Linderstrøm-Lang u. S. Kodama, C. R. Lab. Carlsberg **16**, Nr. 1 (1925).

[2]) S. P. L. Sørensen u. J. Sládek, Kolloid-Z. **49**, 16 (1929).

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Über die Adsorption potentialbestimmender Ionen[1]) II.

Einfluß der Art und Konzentration der Gegenionen auf die Adsorption potentialbestimmender Ionen.

Von Albin Kellermann und Erich Lange.

1. Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

(2) Im Zusammenhange mit der Adsorption potentialbestimmender Ionen wird die Frage nach dem Einfluß der Art und Konzentration der Gegenionen auf diese Adsorption, also formal auf die Kapazität der Doppelschicht, aufgeworfen, die bisher nicht eindeutig beantwortet werden konnte.

(3) Mit Hilfe der potentiometrischen Titration wurden Adsorptionsmessungen an Silberjodid bei 30° C ausgeführt. Besonderes Augenmerk wurde auf die Herstellung eines definierten AgJ-Niederschlages gerichtet.

(4) Aus den Meßergebnissen geht hervor, daß die Adsorption Γ_{Ag^+} von den Anionen, die Gegenionen sind, abhängt, während die Adsorption Γ_{J^-} von den verwendeten Kationen praktisch nicht beeinflußt wird: Die Adsorption Γ_{AgAn} nimmt in der Reihe

$$\Gamma_{Ag\text{-Acetat}} > \Gamma_{Ag_2SO_4} > \Gamma_{AgNO_3} > \Gamma_{AgClO_4}$$

ab. Ferner hängt die Adsorption Γ_{Ag^+} und Γ_{J^-} von der Konzentration des in der Lösung im Überschuß vorhandenen Fremdelektrolyten ab: Bei hoher Fremdelektrolytkonzentration ist die Adsorption Γ_{Ag^+} und Γ_{J^-} größer als bei niederer Fremdelektrolytkonzentration. Der p_H-Wert der Lösung übt praktisch keinen Einfluß auf die Adsorption Γ_{Ag^+} und Γ_{J^-} aus.

(5) Die erhaltenen Meßergebnisse stehen mit früheren einschlägigen Ergebnissen im Einklang.

(6) Die Befunde werden näherungsweise gedeutet.

2. Fragestellung.

Wie aus der Zusammenstellung der Befunde über die Adsorption potentialbestimmender Ionen[1]) hervorgeht, ist die empirisch[2]) gefundene Isotherme der

[1]) A. Kellermann und E. Lange, Kolloid-Z. **81**, 88 (1937). Diese Arbeit „Über die Adsorption potentialbestimmender Ionen" wird im folgenden als Arbeit I bezeichnet.

[2]) E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 171 (1930).

potentialbestimmenden Ionenadsorption

$$\Delta \Gamma_i = k \cdot \Delta \ln_{II} a_i$$

in den meisten Fällen innerhalb der Meßgenauigkeit gut erfüllt. Allerdings konnte auf einige der dort aufgeworfenen Fragen, wie auf den Einfluß der Gegenionen auf die Adsorption potentialbestimmender Ionen, keine endgültige Antwort gegeben werden. Um nun eine bestimmtere Aussage über diesen Einfluß treffen zu können, wurde daher experimentell geprüft:

I. inwieweit sich die Art des Fremdelektrolyten bemerkbar macht,
II. ob die Konzentration des Fremdelektrolyten einen Einfluß auf die Adsorption potentialbestimmender Ionen ausübt und
III. ob der p_H-Wert der Lösung einen Einfluß auf die Adsorption ausübt,

d. h. ob die sogenannte Kapazität der Doppelschicht eine Konstante ist oder von den eben genannten Einflüssen abhängt.

3. Allgemeines zur Versuchsmethodik.

Für die experimentelle Prüfung der angeführten Fragen ist das elektrochemische Zweiphasensystem Silberjodid/wässerige Elektrolytlösung besonders gut geeignet, da sich an diesem Stoffsystem genügend genaue Adsorptionsmessungen ausführen lassen. Als geeignetes Hilfsmittel zur Bestimmung der Adsorption potentialbestimmender Ionen wurde, wie schon mehrfach beschrieben[3]), die potentiometrische Titration an Hand der EMK-Messung nebenstehender Kette (Fig. 1) gewählt.

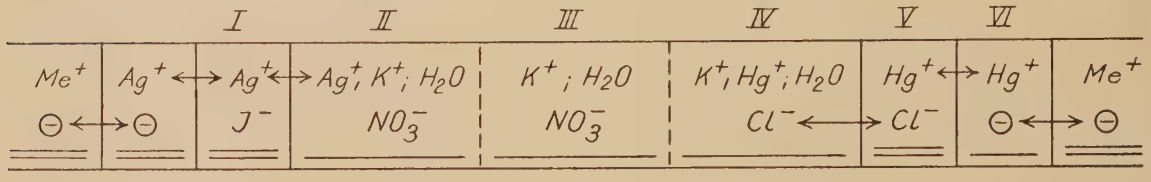


Fig. 1. Phasenschema einer verwendeten Titrationskette.[4])

Zur Titration wurde als Indikatorelektrode eine Silberjodidelektrode (AgJ), als Gegenelektrode eine Normalkalomelelektrode[5]) (NK) verwendet (vgl. Fig. 2). Damit sich das Adsorptionsgleichgewicht zwischen Niederschlag und Lösung möglichst gut einstellte, wurde darauf geachtet, daß beim Rühren der AgJ-Niederschlag gut aufgewirbelt wurde und hierzu wurde ein Becherglas mit halbkugelförmigem Boden verwendet. Besonderes Augenmerk wurde, entsprechend der auf Fremdelektrolyteinfluß gerichteten Fragestellung, auf die aus dem Elektrolytheber während der Titration zur Lösung hinzukommende Art und Menge des Fremdelektrolyten gerichtet. Die Verbindung zwischen Kalomel- und Silberjodidelektrode wurde daher jeweils durch eine Lösung des zugesetzten, während der Titration entstehenden Neutralsalzes hergestellt. Um Diffusion des zu untersuchenden Elektrolyten in den Elektrolytheber zu vermeiden, wurde, wie schon früher, während des Versuches dauernd Fremdelektrolytlösung aus dem Heber in die Lösung zufließen gelassen. Der Zufluß dieser Neutralsalzlösung aus dem Verbindungsrohr in das Titrationsgefäß wurde durch Verwendung eines Quetschhahnes und eines in den Schlauch eingelegten Seidenfadens auf ein Mindestmaß herabgesetzt, um eine praktisch unveränderte Fremdelektrolytkontration während der Zeitdauer des Adsorptionsversuches aufrecht zu erhalten.

Wie in einem Blindversuch festgestellt wurde, tropfte während der Dauer eines Versuches von etwa 8 Stunden im ungünstigsten Falle nur 1 ccm der be-

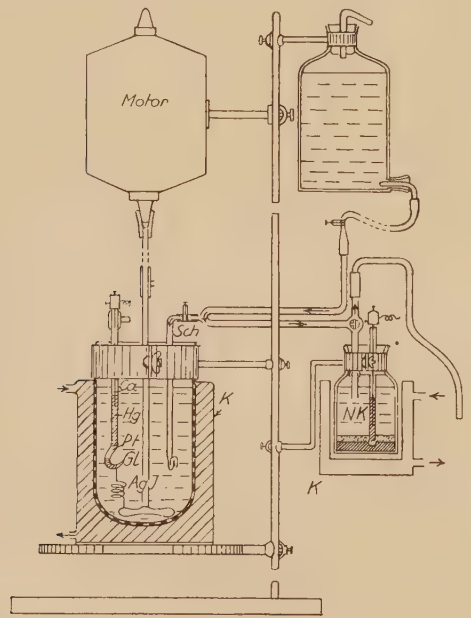


Fig. 2
Titrationsapparatur (ca. 1/3 natürlicher Größe).

[3]) Siehe z. B. E. Lange und E. Schwartz, Z. Elektrochem. **32**, 240 (1926); E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 980 (1930); R. Berger, Diss. (München 1930); A. Kellermann, Diss. (Erlangen 1939).

[4]) Bei der Darstellung der elektrochemischen Zweiphasensysteme sind feste Phasen durch doppeltes Unterstreichen, flüssige Phasen durch einfaches Unterstreichen, gasförmige Phasen durch Nichtunterstreichen gekennzeichnet, gemäß der Arbeit über Phasensymbole von E. Lange, Z. Elektrochem. **40**, 655 (1934).

[5]) Um Temperaturfehler bei der Kalomelelektrode [E. Wingfield und S. F. Acree, J. Res. Nat. Bur. Standards **19**, 163 (1937)] zu vermeiden, wurde sie längere Zeit vor Beginn der Messung auf die Versuchstemperatur von 30° C gebracht.

treffenden Fremdelektrolytlösung aus dem Heber. Da bei den Adsorptionsversuchen die gewählte Fremdelektrolytkonzentration 0,9 n bzw. 0,045 n war, so erhöhte sich infolge des Zuflusses von 1 ccm der 1-normalen Neutralsalzlösung die Fremdelektrolytkonzentration auf ungefähr 0,91 n bzw. 0,0544 n. Unter Berücksichtigung des während der Titration entstehenden Neutralsalzes ergeben sich etwas andere Werte. Diese Konzentrationsänderungen sind also als noch erträglich anzusehen.

Die Messungen wurden bei 30° C ± 0,2° C und, zur Vermeidung von photochemischen Störungen, bei rotem Lichte durchgeführt.

Zur Prüfung des p_H-Einflusses wurden einige Versuche in salpetersäurehaltigen Lösungen ausgeführt. Um hierbei die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die beim Titrieren in der Lösung entstehende HJ-Säure auszuschalten, wurde sauerstoffreier, getrockneter Stickstoff in die Lösung eingeleitet. Hierzu wurde das Titrationsgefäß mit einem Deckel — mit passenden Öffnungen für Bürette, Heber, Elektrode, Rührer und Gaseinleitungsrohr — verschlossen.

31. Der Silberjodidniederschlag.

Für die Adsorptionsuntersuchungen war es nötig, einen von Adsorptions- und Okklussionsstörungen möglichst freien Silberjodidniederschlag definierter und konstant bleibender Oberfläche zur Verfügung zu haben[6]). Die Herstellung des Silberjodidniederschlages wurde daher bei 30° C im isoelektrischen Punkte bei $\Gamma_{Ag^+} = \Gamma_{J^-} = 0$ durch entsprechendes Zusammengeben von 0,1 n Silbernitratlösung und 0,1 n Kaliumjodidlösung unter starker Rührung durchgeführt. Die Kontrolle der Aufrechterhaltung des bei $c_{Ag^+} = 10^{-6}$ n angenommenen[7]) isoelektrischen Punktes wurde dauernd elektrometrisch durchgeführt, und zwar so, daß die EMK der Kontrollkette innerhalb von 90 Minuten praktisch unverändert blieb. Dieser so erhaltene Niederschlag wurde absitzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag zehnmal mit rund 150 ccm einer 10^{-6} n Silbernitratlösung (= „Nullösung", aus zweimal destilliertem Wasser[8]) hergestellt) unter häufigem Rühren hergestellt. Der auf diese Weise erhaltene Nullkörper blieb etwa 40 Stunden mit der Nullösung in Berührung, um auch hierdurch die an frisch hergestelltem Silberjodid oft auftretenden Alterungserscheinungen[9]) auszuschalten. Kurz vor der Verwendung des Niederschlages zu den Adsorptionsversuchen wurde die Nullösung vom Niederschlage abgegossen und der Niederschlag ausgepreßt.

[6]) Bei der Verwendung von Kolloiden zu Adsorptionsversuchen sind verschiedene Autoren [z. B. H. de Bruyn, Diss. (Utrecht 1938)] auf Schwierigkeiten gestoßen. Der Grund hierfür ist wohl in der ungenügenden Definiertheit der Oberfläche eines Kolloids zu suchen.

[7]) I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1528 (1936).

[8]) Nach den Erfahrungen von J. Eeckhout, Natuurwetensch. Tijdschr. **19**, 49 (1937) und von H. de Bruyn und J. Th. G. Overbeck, Kolloid-Z. **84**, 186 (1938) ist es zweckmäßig, beim Arbeiten mit AgJ sorgfältig hergestelltes zweimal destilliertes Wasser zu verwenden.

[9]) E. J. W. Verwey und H. R. Kruyt, Z. physik. Chem. Abt. A. **167**, 137 (1933).

32. Aufstellung der Titrationskurven.

Zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption potentialbestimmender Ionen wurden zwei bei praktisch unveränderter Fremdelektrolytkonzentration gemessene Titrationskurven zugrunde gelegt, von denen die eine mit etwa 10^{-2} Mol AgJ-Niederschlag, die andere praktisch ohne AgJ-Niederschlag erhalten wurde (Fig. 3). Theoretisch berechnete Kurven, wie sie Kolthoff und Lingane[7]) benutzt haben, wurden nicht verwendet, da Änderungen der Aktivität der potentialbestimmenden Ionen und der damit zusammenhängenden Löslichkeit des Niederschlages infolge des vorhandenen Neutralsalzes, sowie die geringe Adsorption an dem während der Titration entstehenden Silberjodidniederschlage rechnerisch nicht genau genug erfaßbar sind. Durch obige Differenzmethode sind solche Verwicklungsmöglichkeiten praktisch ausgeschaltet.

Die Auswertung der gemessenen Titrationskurven wurde früher nur in bezug auf die Konzentrationsabhängigkeit von Γ_{Ag^+} und Γ_{J^-} durchgeführt. Will man zum Absolutwerte der Adsorption kommen, so muß man wissen, bei welcher Konzentration der Adsorptionsnullpunkt $\Gamma_{Ag^+} = \Gamma_{J^-} = 0$ liegt.

Die Bestimmung dieses Adsorptionsnullpunktes wurde — im Einklang mit einem früheren Vorschlage[10]) — von Kolthoff und Lingane[7]) und nach einer etwas anderen Methode von Verwey und Kruyt[11]) durchgeführt. Es ergab sich in beiden Fällen, daß $\Gamma_{Ag^+} = \Gamma_{J^-} = 0$ bei $c_{Ag^+} = 10^{-6}$ n liegt[12]).

Es wurde im folgenden nun angenommen, daß dieser Adsorptionsnullpunkt von Art und Konzentration des in der Lösung im Überschuß vorhandenen Fremdelektrolyten und vom p_H-Werte der Lösung praktisch unabhängig ist.

Bei der Titration mit Niederschlag wurde von der Konzentration $c_{Ag^+} = 10^{-6}$ n ausgegangen und nach beiden Seiten z. B. mit Silbernitrat- bzw. Kaliumjodidlösung titriert. Die Titrationskurven waren bis auf ± 1 Millivolt reproduzierbar.

4. Meßergebnisse.

41. Über den Einfluß der Art des Fremdelektrolyten.

411. Anioneneinfluß auf der (hier auszuwertenden) Silberseite, d. h. bei $\Gamma_{Ag^+} > 0$. Um zu prüfen, inwieweit verschiedene Anionen einen Einfluß auf Γ_{Ag^+} ausüben, wurden neben Silbernitratlösungen noch Silberazetat-, Silbersulfat- und Silber-

[10]) E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 985 (1930).

[11]) E. J. W. Verwey und H. R. Kruyt, Z. physik. Chem. Abt. A. **167**, 149 (1933).

[12]) Auch in neueren Arbeiten, z. B. von F. Schneider und W. Rieman, J. Amer. chem. Soc. **59**, 354 (1937) oder von A. Lottermoser und S. Steudel, Kolloid-Z. **82**, 319 (1938), wird noch die Auffassung vertreten, daß in einem elektrochemischen Zweiphasensystem bei einem Überschuß von pot. best. Kationen in bezug auf den Äquivalenzpunkt der Bodenkörper positiv „geladen" sei. Da beim Silberjodid der Adsorptionsnullpunkt $\Gamma_{Ag^+} = \Gamma_{J^-} = 0$ bei $c_{Ag^+} = 10^{-6}$ n, der Äquivalenzpunkt bei 10^{-8} n liegt, ist im Konzentrationsbereiche $10^{-8} \leq c_{Ag^+} \leq 10^{-6}$ das Silberjodid negativ „geladen", obgleich in bezug auf den Äquivalenzpunkt in der Lösung überschüssige Silberionen vorhanden sind.

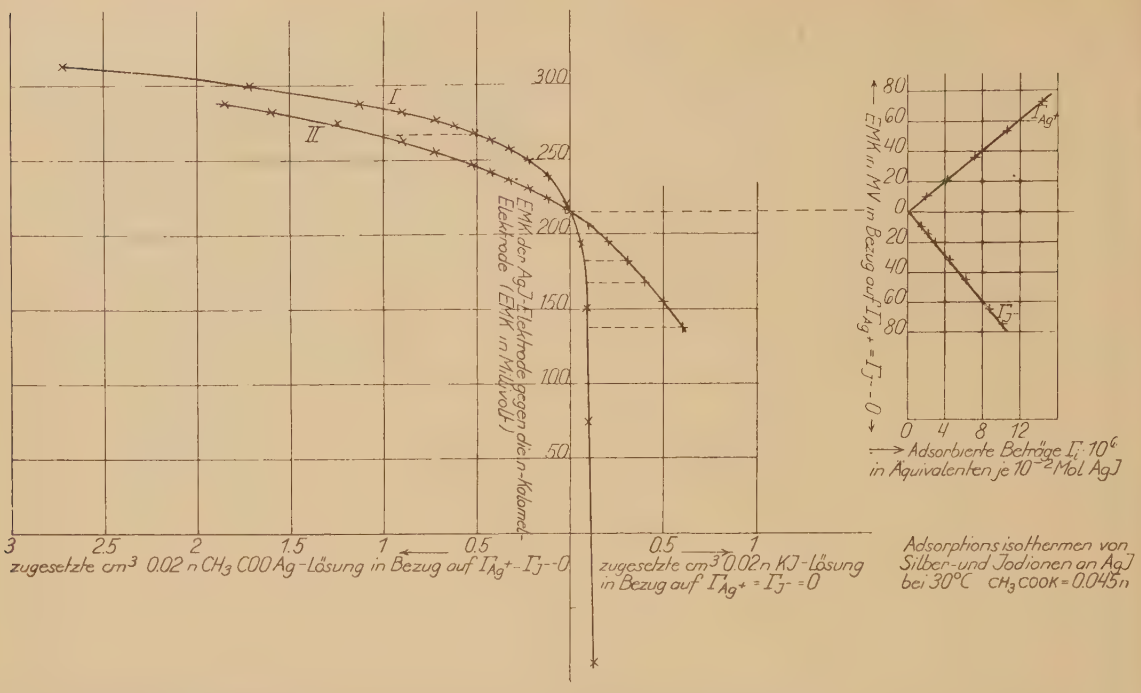

I
II
300
250
200
150
100
50
EMK der Ag J-Elektrode gegen die n-Kalomel-Elektrode in Millivolt
3 2.5 2 1.5 1 0.5
zugesetzte cm³ 0.02 n CH₃COOAg-Lösung in Bezug auf Γ Ag⁺ - Γ J⁻ = 0
0.5 1
zugesetzte cm³ 0.02 n KJ-Lösung in Bezug auf Γ Ag⁺ = Γ J⁻ = 0
80 60 40 20 0 20 40 60 80
EMK in MV in Bezug auf Γ Ag⁺ - Γ J⁻ = 0
Ag⁺
J⁻
0 4 8 12
Adsorbierte Beträge Γ · 10⁶ in Äquivalenten je 10⁻² Mol AgJ
Adsorptionsisothermen von Silber- und Jodionen an AgJ bei 30°C CH₃COOK = 0.045 n

Fig. 3. Beispiel von gemessenen Titrationskurven und Adsorptionsisothermen bei 30° C für das Stoffsystem:

$Ag^+ \leftrightarrow$	$\leftrightarrow Ag^+, K^+; H_2O$
$J^- \leftrightarrow$	$\leftrightarrow J^-, CH_3COO^-$

Kurve I: praktisch ohne AgJ-Niederschlag } $C_{CH_3COOK} = 0{,}045$ n.
Kurve II: mit rund 2,3 g AgJ-Niederschlag }

perchloratlösungen mit Kaliumjodidlösungen in Gegenwart des entsprechenden Kaliumsalzes als Fremdelektrolyten titriert. In allen Fällen waren also stets gleiche Kationen (Kaliumionen) vorhanden, um die Ergebnisse vergleichen zu können. Bei Silberperchlorat ist die Ungenauigkeit größer als oben angegeben, da die EMK der Titrationskette wegen der geringen Löslichkeit von Kaliumperchlorat, das als Zwischenflüssigkeit dient, ungenauer wird. Wie aus den Fig. 4 und 5 hervorgeht, ist die Adsorption bei Anwesenheit von Azetationen als Gegenionen am größten, dann folgen Sulfationen und Nitrationen, für Perchlorationen ist sie am geringsten.

412. Kationeneinfluß auf der (hier auszuwertenden) Jodseite, d. h. bei $\Gamma_J > 0$. Bei der Prüfung des Kationeneinflusses auf Γ_J— wurden, um die Ergebnisse vergleichen zu können, stets Nitrate als Fremdelektrolyte gewählt, so daß in den Lösungen stets gleiche Anionen (Nitrationen) vorhanden waren. Es wurden folgende Kationen gewählt: K^+, Na^+, Mg^{++}, Cd^{++} und Ba^{++}. Wie aus der Zusammenstellung der Ergebnisse in den Fig. 6 und 7 hervorgeht, konnte ein Unterschied in der Neigung der Adsorptionsisothermen nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Da sich bei Anwesenheit von Bariumionen in der zu titrierenden Lösung erfahrungsgemäß das Adsorptionsgleichgewicht verhältnismäßig gut einstellt[13]), wurde für diesen Fall die Adsorptionsisotherme über einen größeren Konzentrationsbereich gemessen.

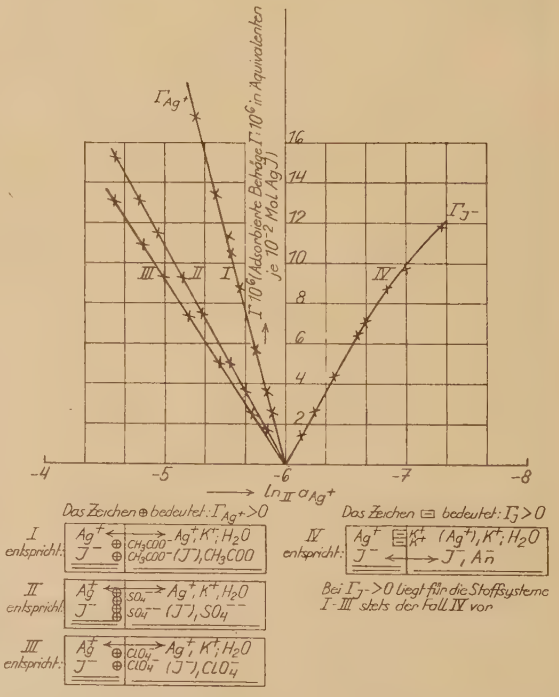

Γ Ag⁺
Γ J⁻
I II III IV
Γ · 10⁶ (Adsorbierte Beträge Γ · 10⁶ in Äquivalenten je 10⁻² Mol AgJ)
16 14 12 10 8 6 4 2
-4 -5 -6 -7 -8
ln Π a Ag⁺
Das Zeichen ⊕ bedeutet: Γ Ag⁺ > 0
Das Zeichen ⊟ bedeutet: Γ J⁻ > 0
I entspricht: Ag⁺ ⊕ ← → CH₃COO⁻ Ag⁺, K⁺; H₂O
J⁻ ⊕ CH₃COO⁻ (J⁻), CH₃COO
II entspricht: Ag⁺ ⊕ ← → SO₄⁻⁻ Ag⁺, K⁺, H₂O
J⁻ ⊕ SO₄⁻⁻ (J⁻), SO₄⁻⁻
III entspricht: Ag⁺ ⊕ ← → ClO₄⁻ Ag⁺, K⁺; H₂O
J⁻ ⊕ ClO₄⁻ (J⁻), ClO₄⁻
IV entspricht: Ag⁺ ⊟ K⁺ (Ag⁺), K⁺; H₂O
J⁻ ← → J⁻, An⁻
Bei Γ J⁻ > 0 liegt für die Stoffsysteme I–III stets der Fall IV vor

Fig. 4. Anioneneinfluß auf die Adsorption Γ_{Ag^+} der Silberionen bei 30° C und hoher Fremdelektrolytkonzentration c_{KAn}=0,9n für vorstehende Stoffsysteme.

[13]) E. Müller, Elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 5. Aufl. (Dresden u. Leipzig 1932), S. 109.

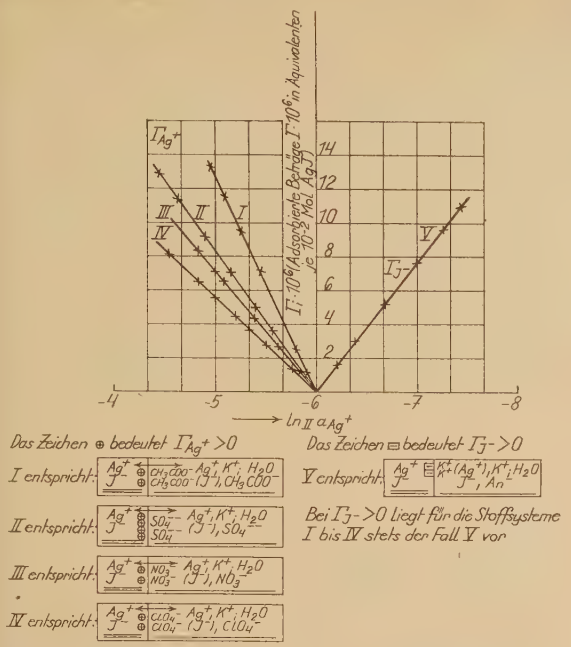

Γ·10⁶ (Adsorbierte Beträge Γ·10⁶ in Äquivalenten je 10⁻² Mol AgJ)
ln II a Ag+
Das Zeichen ⊕ bedeutet Γ Ag+ > 0
Das Zeichen ⊟ bedeutet Γ J- > 0
I entspricht:
II entspricht:
III entspricht:
IV entspricht:
V entspricht:
Bei Γ J- > 0 liegt für die Stoffsysteme I bis IV stets der Fall V vor

Fig. 5. Anioneneinfluß auf die Adsorption Γ_{Ag+} der Silberionen bei 30° C und niederer Fremdelektrolytkonzentration $c_{KAn} = 0{,}045$ n für vorstehende Stoffsysteme.

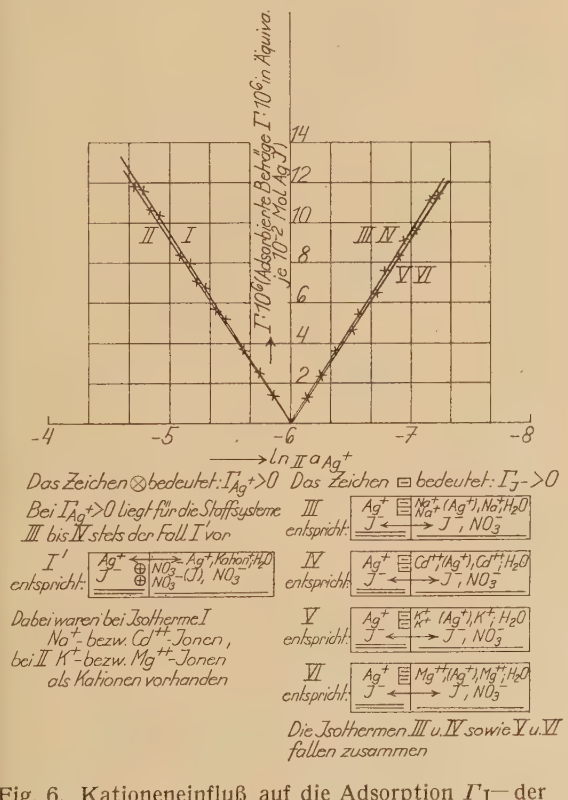

Γ·10⁶ (Adsorbierte Beträge Γ·10⁶ in Äquiva. je 10⁻² Mol AgJ)
ln II a Ag+
Das Zeichen ⊗ bedeutet: Γ Ag+ > 0
Das Zeichen ⊟ bedeutet: Γ J- > 0
Bei Γ Ag+ > 0 liegt für die Stoffsysteme III bis IV stets der Fall I vor
I' entspricht:
III entspricht:
IV entspricht:
V entspricht:
VI entspricht:
Dabei waren bei Isotherme I Na+- bezw. Cd++-Ionen, bei II K+- bezw. Mg++-Ionen als Kationen vorhanden
Die Isothermen III u. IV sowie V u. VI fallen zusammen

Fig. 6. Kationeneinfluß auf die Adsorption Γ_J- der Jodionen bei 30° C und hoher Fremdelektrolytkonzentration $c_{Kat\,NO_3} = 0{,}9$ n für vorstehende Stoffsysteme.

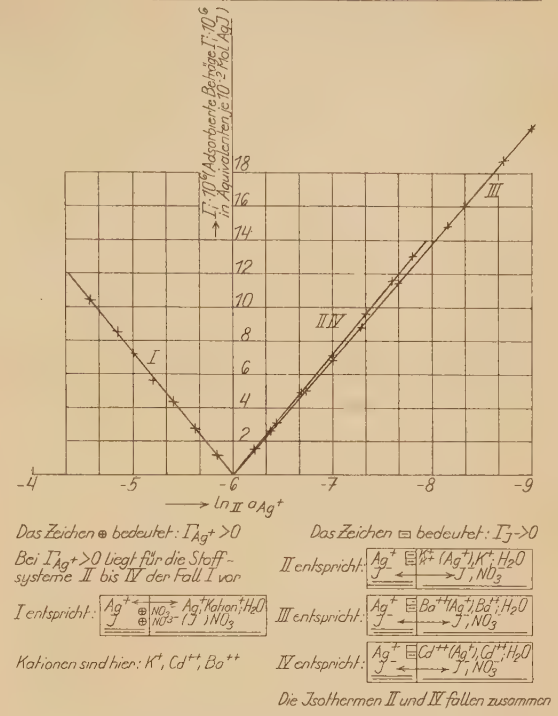

Γ·10⁶ (Adsorbierte Beträge Γ·10⁶ in Äquivalenten je 10⁻² Mol AgJ)
ln II a Ag+
Das Zeichen ⊕ bedeutet: Γ Ag+ > 0
Das Zeichen ⊟ bedeutet: Γ J- > 0
Bei Γ Ag+ > 0 liegt für die Stoffsysteme II bis IV der Fall I vor
I entspricht:
II entspricht:
III entspricht:
IV entspricht:
Kationen sind hier: K+, Cd++, Ba++
Die Isothermen II und IV fallen zusammen

Fig. 7. Kationeneinfluß auf die Adsorption Γ_J- der Jodionen bei 30° C und niederer Fremdelektrolytkonzentration $c_{Kat\,NO_3} = 0{,}045$ n für vorstehende Stoffsysteme.

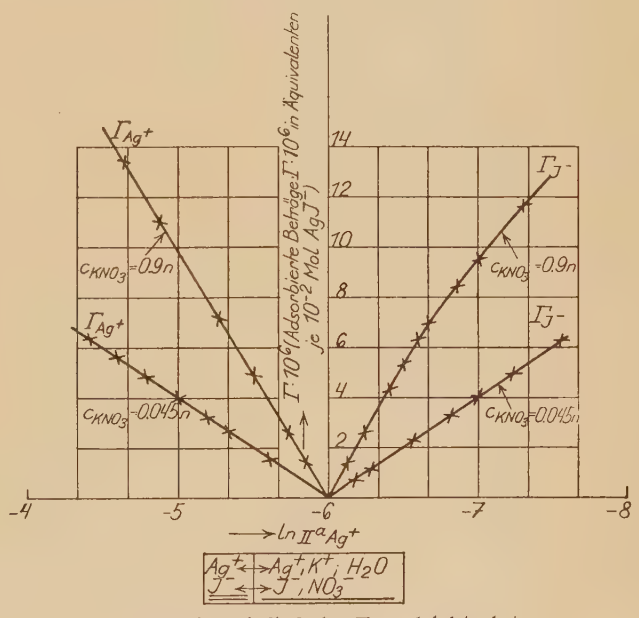


Fig. 8. Konzentrationseinfluß des Fremdelektrolyten auf die Adsorption Γ_{Ag+} und Γ_J- bei 30° C für das vorstehende Stoffsystem.

42. Über den Einfluß der Konzentration des Fremdelektrolyten.

Wie aus einem Vergleich der Isothermen der Fig. 8 hervorgeht, hängt die Adsorption der potential-

bestimmenden Silber- und Jodionen von der Konzentration des vorhandenen Fremdelektrolyten (Kaliumnitrat) ab, und zwar sind die adsorbierten Beträge um so größer, je größer die Konzentration des Fremdelektrolyten ist. Da zu jeder realen Titrationskurve stets ein neu hergestellter Niederschlag verwendet wurde, wurde in einem besonderen Versuch bestätigt, daß die bei verschiedenen Konzentrationen des Fremdelektrolyten verschiedene Neigung der Adsoprtionsisothermen tatsächlich auf einen Einfluß der verschiedenen Konzentration der Fremdelektrolyte bei gleicher Oberflächenentwicklung des Silberjodidniederschlages und nicht etwa auf verschieden große Oberflächen zurückzuführen ist.

Dies wurde auch bei Kaliumazetat, Kaliumsulfat und Kadmiumnitrat als Fremdelektrolyt in gleicher Weise geprüft und bestätigt gefunden (vgl. Fig. 4 mit Fig. 5, und Fig. 6 mit Fig. 7).

43. Über den Einfluß des p_H-Wertes der Lösung.

Es wurden noch einige orientierende Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob der p_H-Wert der Lösung einen Einfluß auf die Adsorption hat. Durch Zusatz von reiner Salpetersäure wurden zwei zu titrierende Lösungen mit $p_H = 2$ und $p_H = 4$ hergestellt, wobei die Fremdelektrolytkonzentration in jedem Fall 0,9 n war. Als Zwischenflüssigkeit im Heber diente eine 1-normale Kaliumnitratlösung. Ein Vergleich der Ergebnisse mit dem in Abwesenheit von Säure unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführten Versuch zeigt, daß kein Unterschied in der Neigung der Adsorptionsisothermen vorliegt (Fig. 9).

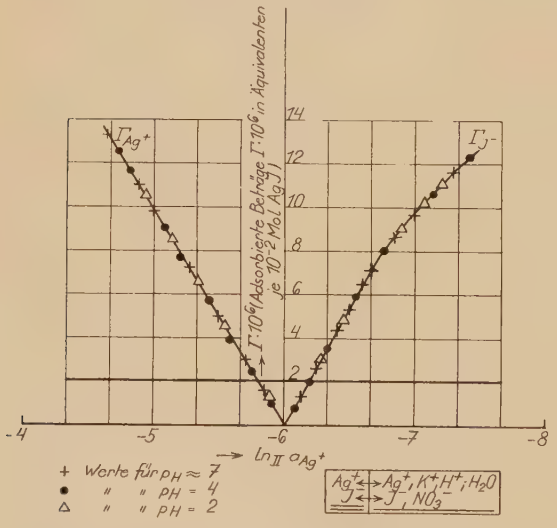


Fig. 9. Einfluß des p_H-Wertes der Lösung auf die Ionenadsorption Γ_{Ag^+} und Γ_{J^-} bei 30° C und der Fremdelektrolytkonzentration $c_{KNO_3} = 0{,}9$ n für das vorstehende Stoffsystem.

5. Vergleich mit anderen Befunden.

Für die Abhängigkeit der Adsorption der potentialbestimmenden Ionen von der Konzentration des Fremdelektrolyten kann man einige frühere Angaben von Beekley und Taylor[14]) heranziehen. So war z. B. bei Abwesenheit von Kaliumnitrat und einer Silberionenkonzentration $c_{Ag^+} = 0{,}01681$ n die Adsorption $\Gamma_{AgNO_3} = 0{,}0028 \frac{\text{Millimol Salz}}{\text{g AgJ}}$, während sich bei $c_{KNO_3} = 0{,}01963$ n und $c_{AgNO_3} = 0{,}01375$ n der adsorbierte Betrag auf $\Gamma_{AgNO_3} = 0{,}0042 \frac{\text{Millimol Salz}}{\text{g AgJ}}$ erhöhte. Dies steht in gewissem Einklang mit den obigen Befunden. Auch die von Beekley und Taylor gefundene Reihenfolge der Adsorbierbarkeit der Silbersalze $\Gamma_{Ag\text{-Azetat}} > \Gamma_{AgNO_3} > \Gamma_{AgClO_4}$ stimmt mit obigen Versuchsergebnissen überein. Ferner haben H. de Bruyn[15]) und J. R. Protass[16]) eine Zunahme der Jodionenadsorption mit zunehmender Wertigkeit der Kationen, die als Gegenionen wirken, gefunden.

Schließlich seien auch Untersuchungen über die Elektrokapillarkurve[17]) betr. die Grenzfläche Quecksilber/wässerige Elektrolytlösung in Gegenwart verschiedener Kationen und Anionen erwähnt. Unabhängig von der Größe und Wertigkeit der Kationen findet man für Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-, Kalzium- und Aluminiumionen für die „Kapazität" der Doppelschicht stets den Wert 19 $\mu F/cm^2$, während für die Anionen die Kapazität verschiedene Werte hat, z. B. für J^- 160 $\mu F/cm^2$, für SO_4^{--} 40,4 $\mu F/cm^2$, für NO_3^- 23,8 $\mu F/cm^2$ und für ClO_4^- 25,5 $\mu F/cm^2$.

Obiger Befund über die Unabhängigkeit der adsorbierten Beträge vom p_H-Wert der Lösung stimmt mit den Ergebnissen von Bruyn[15]) überein.

6. Besprechung der Ergebnisse.

Im wesentlichen ergibt sich aus den vorstehenden Befunden zunächst die Gültigkeit der empirisch gefundenen einfachlogarithmischen Adsorptionsisotherme der potentialbestimmenden Ionenadsorption für das untersuchte Konzentrationsgebiet mit einem Konzentrationsverhältnis von etwa 1,5 Zehnerpotenzen. Ausnahmsweise kommt allerdings in manchen Fällen auf der Seite der Jodionenadsorption eine Abweichung von der Geradlinigkeit vor. Da infolge der zugrunde gelegten EMK-Messung Veränderungen des Aktivitätskoeffizienten und damit der Löslichkeit als Erklärungsmöglichkeit praktisch ausgeschaltet sind, könnten diese Abweichungen vielleicht mit einer gewissen Verminderung der hohen Fremdelektrolytkonzentration während der Titration in Zusammenhang gebracht werden. Zweifellos würden weitere Untersuchungen über die Adsorption potentialbestimmender Silber- und Jodionen in einem größeren Konzentrationsbereiche Interesse bieten.

Was nun den Einfluß der Gegenionenart anbelangt, so fallen bei gleichen Kationen, aber verschiedenen Anionen die Adsorptionsisothermen der Jodionen zusammen, während die Adsorptionsisothermen der Silberionen verschiedene Neigung haben, und zwar nimmt die Adsorption in folgender Reihe ab:

$$\Gamma_{Ag\text{-Azetat}} > \Gamma_{Ag_2SO_4} > \Gamma_{AgNO_3} > \Gamma_{AgClO_4}.$$

Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß auf der Jodseite ($\Gamma_J > 0$) den ad-

[14]) J. S. Beekley und H. S. Taylor, J. physic. Chem. **29**, 942 (1925).

[15]) H. de Bruyn, Diss. (Utrecht 1938).

[16]) J. R. Protass, J. physic. Chem. (russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii) **10**, 844 (1937); Kolloid-Z. **84**, 233 (1938).

[17]) S. R. Craxford, O. Gatty und H. A. C. Mc Kay, Philos. Mag. Ser. 7, **22**, 382 (1936).

sorbierten Jodionen in allen Fällen vorwiegend überschüssige Kaliumionen als Gegenionen gegenüberstehen, während auf der Silberseite, bei adsorbierten Silberionen ($\Gamma_{Ag} > 0$), die Gegenionen wechseln. Bei gleichem Anion, aber verschiedenen ein- und zweiwertigen Kationen konnte praktisch keine verschiedene Neigung der Γ_J—Isothermen festgestellt werden. Möglicherweise wird die verschieden starke Polarisierbarkeit der Ionen zur Erklärung des Einflusses der Gegenionenart mit herangezogen werden können.

Auf Grund dieser Ergebnisse läßt sich auch verstehen, daß man bisweilen bei beliebigen Titrationen für die Adsorptionsisothermen der Silberionen auf der Silberseite eine andere Neigung findet als für die Jodionenisothermen auf der Jodseite. Ferner braucht die Beziehung

$$\Delta \Gamma_i = k \cdot \Delta \ln_{II} a_i$$

nicht zu gelten, wenn sich während der Titration die Konzentration oder Art des Fremdelektrolyten wesentlich ändert[18]).

Eine genauere Deutung des gefundenen Konzentrationseinflusses erscheint vielleicht verfrüht. Den Einfluß der Art und der Konzentration der Gegenionen kann man näherungsweise rein elektrostatisch deuten, wenn man die elektrochemische Doppelschicht[19]) mit einem elektrischen Plattenkondensator vergleicht, für den das Verhältnis $\frac{\Delta \Gamma_i}{\Delta^I \Delta^{II} \varphi}$ formal[20]) ein Maß für die Kapazität $\frac{Q}{V} = C = \frac{D}{4 \pi d}$ je Flächeneinheit der Doppelschicht ist, wobei D die Dielektrizitätskonstante und d der Plattenabstand sind. Der obige Befund würde also besagen, daß C und damit das Verhältnis $\frac{D}{d}$ bei konstanter Fremdelektrolytkonzentration sich mit der Aktivität der potentialbestimmenden Ionen praktisch nicht verändert, aber in gewissem Umfang von der Art und der Konzentration der Gegenionen abhängt. Eine genauere zahlenmäßige Angabe über die Kapazität C in $\mu F/cm^2$ und eine Aussage über den hypothetischen Abstand d des Kondensators erscheint nicht möglich, da hierzu die Kenntnis der absoluten Oberfläche des Niederschlages nötig wäre. Ferner dürfte die makroskopisch gemessene Dielektrizitätskonstante der Lösung, wie bekannt, nicht gleich der Dielektrizitätskonstanten dieses Kondensators gesetzt werden.

Erlangen, den 26. Juli 1939.

---

[18]) Es ist zu begrüßen, daß in einer am 17. 4. 1938 eingesandten und am 1. 7. 1938 erschienenen Arbeit von J. Kaspar, Helv. chim. Acta **21**, 650 (1938) eine theoretische Erklärung der schon früher [E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 171 (1930)] aufgestellten einfachlogarithmischen Adsorptionsisotherme der potentialbestimmenden Ionenadsorption für den Fall konstanter Fremdelektrolytkonzentration unter Verwertung der bekannten Theorien der elektrochemischen Doppelschicht gegeben worden ist. Hierbei benutzt der Verfasser eindeutige elektrochemische Begriffe und Bezeichnungen, wie sie in früheren Arbeiten (z. B. bei M. Andauer und E. Lange, Z. physik. Chem. Abt. A. **156**, 241 (1931)], insbesondere auch in Arbeit I verwendet worden sind, deren Einsendetermin am 24. Mai 1937 elf Monate und deren Erscheinungstermin neun Monate vor den entsprechenden Terminen der Arbeit von Kaspar liegt. Hierbei wird von Kaspar, S. 663, der obige Sammelbericht ohne Namensnennung und mit unrichtiger Jahreszahl (1927 statt richtig 1937) zitiert.

[19]) Die auch zu findenden Bezeichnungen „elektrische" oder „elektrolytische" Doppelschicht scheinen uns nicht so zweckmäßig zu sein wie „elektrochemische" Doppelschicht, erstere, da im Gegensatz zu einem rein elektrischen Kondensator hier ein arbeitsloser Ladungsübergang möglich ist und sich die elektrochemische Doppelschicht gerade als Folge eines elektrochemisch-thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen elektrischen und chemischen Potentialdifferenzen einstellt, die zweite, da eine solche Doppelschicht auch an der Grenze in einem solchen elektrochemischen Zweiphasensystem auftritt, wo bei einem Stromdurchgang, den ϱ-Werten entsprechend [E. Lange und K. Nagel, Z. Elektrochem. **41**, 575 (1935); E. Lange und K. Nagel, Z. physik. Chem. Abt. A. **181**, 1 (1937)], gar keine beobachtbare stoffliche Änderung durch „Elektrolyse" eintritt.

[20]) Im Schrifttum sind Bemerkungen zu finden, daß das Galvanipotential $_I\Delta_{II}\varphi$ „keine physikalische Bedeutung" habe [A. Guggenheim, J. physic. Chem. **33**, 842 (1929); **34**, 1540 (1930); F. P. Bowden und J. N. Agar, Ann. Rep. Chem. Soc. **35**, 111 (1938)]. Da diese Behauptung bei manchen Lesern Zweifel am Werte dieser theoretischen Größe erwecken könnte, sei hierzu einmal kurz Stellung genommen: Mit Ausnahme früherer, inzwischen als unrichtig abgelehnter [s. z. B. A. Frumkin, Erg. exakt. Naturwiss. **7**, 235 (1928)] Versuche einer experimentellen Ermittlung des Absolutwertes des Galvanipotentials $_I\Delta_{II}\varphi$ ist in neuerer Zeit bei jeder passenden Gelegenheit zum Ausdruck gebracht worden [z. B. H. Hammerschmid und E. Lange, Physik. Z. **32**, 958 (1931); E. Lange und K. Nagel, Z. Elektrochem. **42**, 50 (1936)], daß man über den absoluten Zahlenwert von $_I\Delta_{II}\varphi$ nicht Bescheid weiß. Daß die systematische Benutzung einer solchen zahlenmäßig nicht bekannten Größe aber erheblichen Wert und damit auch physikalischen Sinn hat, geht unseres Erachtens ausreichend daraus hervor, daß im elektrochemischen Zweiphasensystem die meßbaren Größen des Voltapotentials $_I\Delta_{II}\psi$ [s. z. B. O. Klein und E. Lange, Z. Elektrochem. **43**, 570 (1937); **44**, 542, 562 (1938)], der Peltierwärme und des Absolutwertes der potentialbestimmenden Ionenadsorption ohne Zugrundelegung eines definierten $_I\Delta_{II}\varphi$-Wertes theoretisch nicht verständlich wären. Ferner lassen sich die elektrochemischen und thermodynamischen Größen der ganzen Kette bei der Aufteilung dieses elektrochemischen Mehrphasensystems in mehrere elektrochemische Zweiphasensysteme nur unter Verwendung definierter $_I\Delta_{II}\varphi$-Werte in logisch geschlossener und physikalisch befriedigender Weise verstehen. Solange keine bessere Grundlage angegeben ist, die nachweisbar mindestens das gleiche auf den genannten Gebieten leistet, halten wir das Urteil, „$_I\Delta_{II}\varphi$ sei physikalisch ohne Sinn", für nicht gerechtfertigt.

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes, Hamburg.

Neue Arbeiten über Aerosole 1937—1938.

(Staub, Rauch, Nebel.)

Von Karl A. G. Meyer (Hamburg).

(Eingegangen am 9. August 1939)

Dieser Bericht ist eine Fortsetzung des von W. L. H. Moll im November 1937 erschienenen Referates: Neuere Arbeiten über Aerosole 1934 bis 1936[1]). Es hat sich gezeigt, daß eine solche Zusammenstellung ihren Zweck, Überblick über das Schrifttum der letzten Jahre zu geben, erfüllt. Somit scheint eine Fortsetzung angebracht.

Es sei auf die Einleitung der Arbeit von Moll verwiesen, in der auf das steigende Interesse für die Aerosolforschung hingewiesen ist. Wie die Arbeiten zeigen, beschäftigt sich nicht nur die wissenschaftliche Forschung mit den aerokolloiden Systemen, auch die Technik bringt eine Reihe von Untersuchungen, um Erfahrungen wissenschaftlich zu durchdringen. Dazu kommt die Beachtung, die den Aerosolen von seiten der Hygiene geschenkt worden ist, in einer größeren Zahl von Arbeiten zum Ausdruck. Gerade in der heutigen Zeit der Aufklärung und Verhütung von Berufskrankheiten ist eine Erkennung der von Staub, Rauch und Nebel drohenden Gefahren notwendig. Wie auf anderen Forschungsgebieten, bringt auch auf dem Gebiet der Aerosolforschung die Zusammenarbeit und Anteilnahme aller damit beschäftigten Wissenschaftler und Techniker die besten Ergebnisse.

In den Jahren 1937 und 1938 sind die nachfolgend aufgeführten wissenschaftlichen und technischen Arbeiten veröffentlicht. Die Aufzählung geht in alphabetischer Reihenfolge der Verfasser vor, während der referierende Teil die Arbeiten nach dem Inhalt ordnet. Im ersten Teil werden die wissenschaftlichen Untersuchungen gebracht in nachstehender Reihenfolge: 1. Allgemeine Eigenschaften der Aerosole. 2. Disperse Gase. 3. Herstellung und Analyse von Aerosolen. 4. Verhalten und spezielle Eigenschaften (Größe, Koagulation, Absorption), darunter gesondert das Verhalten gegen Schall und Ultraschall.

Im zweiten Teil der angewandten und technischen Aerosolforschung ist folgende Einteilung: 1. Meteorologie, atmosphärischer Staub. 2. Staub und Rauch in der Industrie. 3. Technische Analyse. 4. Gasreinigung.

In einem dritten Teil folgt eine Besprechung der von Gesundheitswesen und Unfallverhütung veröffentlichten Arbeiten: 1. Gesundheitswesen. 2. Atemschutz und Atemschutzgeräte. 3. Einige Arbeiten über den Tabakrauch.

I. Allgemeine wissenschaftliche Untersuchungen über Aerosole.

1. Allgemeine Eigenschaften.

An zusammenfassenden Berichten über Aerosole erschienen die Arbeiten (21) und (127), darunter eine Zusammenfassung der auf der Tagung der Faraday Society 1936 vorgetragenen Untersuchungen (166). Über Darstellung und Eigenschaften, zum Teil auf Grund früherer Arbeiten (siehe auch die früher erwähnte Ausgabe von A. Winkel und G. Jander: Schwebestoffe in Gasen) berichten die Artikel (85) und (202, 203). Vorwiegend mit den elektrischen Eigenschaften, also mit den Vorgängen bei der Aufladung und die Methoden der Aufladung von Aerosolen, sowie die daraus sich ergebenden Möglichkeiten zur Bestimmung der Teilchenladung und des Einflusses magnetischer Felder auf die Aggregation der geladenen Teilchen behandeln Arbeiten von Beischer und Haul (11, 84). Ferner bringt Liesegang eine Zusammenfassung der chemischen Eigenschaften von Aerosolen unter besonderer Berücksichtigung der technischen, meteorologischen und gewerbehygienischen Bedeutung des Staubes (124).

2. Disperse Gase.

Die an sich nicht zu den Aerosolen gehörenden dispersen Gase sollen hier kurz erwähnt werden, weil die Eigenschaften des Trägergases, sowie ihr Verhalten bei Untersuchungen z. B. der Absorption, Feuchtigkeitsbeladung u. ä. eine Rolle spielen können. Die Reihe über disperse Gase I—IV (8, 128, 115) sowie (9) bringen u. a. Zusammenhang über Blasengröße und Aufstiegzeit, ferner (171) über die Größe von Gasblasen in Flüssigkeiten und (208) Untersuchungen über die Absorption von Gasblasen. Damit im Zusammenhang stehen Arbeiten über Ermittlung der Porenweite von Filtern für Systeme Luft/Flüssigkeit (172).

3. Herstellung und Analyse von Aerosolen.

Über die Herstellung von Aerosolen verschiedener Art nach den Verfahren der Kondensation und Dispersion ist bereits in größerer Zahl geschrieben. Es zeigt sich aber die Notwendigkeit der Darstellung gut reproduzierbarer Aerosolsysteme in dem Bestreben, definierte Aerosole zwecks Analyse herzustellen (56, 136, 185). Die Abhängigkeit der Eigenschaften von Schwefelsäurenebeln von den Erzeugungsbedingungen beschreibt Wilke (200). Durch Versprühen von Lösungen hergestellte Aerosole sind von Jander und Wygasch untersucht worden (101).

Die Stabilisierung von Systemen nach verschiedenen Verfahren beschäftigt russische Verfasser (182, 189, 63). Der Einfluß der Beimengungen [z. B. ölähnliche Stoffe (186)] ist auch heute noch umstritten. Den Verfahren und Apparaturen zur Analyse gelten die Arbeiten (36, 18, 54). Als neues Hilfsmittel der Kolloidforschung hat sich das Elektronenmikroskop gezeigt (129, 13, 14). Die Größe der kleinsten lichtoptisch faßbaren Teilchen betrug 0,01 μ. Mit Hilfe des Übermikroskops ist es gelungen, Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 5 mμ der exakten Untersuchung zugänglich zu machen (58). Die Arbeit von Friess und Müller zeigt wie die Beibehaltung der

[1]) W. L. H. Moll, Neuere Arbeiten über Aerosole 1934—1936 (Staub, Rauch, Nebel), Kolloid-Z. **81**, 225 (1937).

äußeren Form bis zu den kleinsten, nunmehr zugänglichen Teilchen geht und welche Bedeutung diese kleinsten Staub- und Rauchteilchen für gewerbehygienische Fragen haben.

Neben der Anwendung neuer Hilfsmittel geht die Verbesserung ultramikroskopischer Geräte (116, 206), der Lichtquellen (98) und der Mikrophotographie (65, 86, 190).

4. Verhalten und spezielle Eigenschaften.

Das optische Verhalten der Aerosole ist Gegenstand einer Reihe von Arbeiten. Die Lichtzerstreuung kolloider Teilchen (73) sowie die Abhängigkeit von Teilchendurchmesser und Wellenlänge des Lichtes (62, 76) wird untersucht. Lichtabsorption (181), die Ursachen der maskierenden Wirkung von Rauch und Nebel (210), die Bestimmung der Dichte von Aerodispersoiden (188) sind von russischen Forschern behandelt. Mit der Durchdringung von Nebel durch Licht bzw. der photographischen Durchdringung von Dunst wird die Anwendung auf atmosphärische Nebel bezweckt (138,110).

Die für die Beschreibung eines Aerosols wichtigsten Größen sind Teilchengröße und Teilchenzahl bzw. Konzentration. Neben der ultramikroskopischen Größenbestimmung nach der Zähl-Wägemethode (164) findet der Mie-Effekt (47) Anwendung zur Teilchengrößenbestimmung fein- und mitteldisperser Aerosole und nach (12) erfolgt die Bestimmung aus Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen. Einen Vergleich verschiedener Bestimmungsmethoden gibt (194).

Dispersitätsmessungen z. B. an Schwefelsäurenebeln stammen von Fuchs (59, 60). Die Bestimmung der Teilchenzahl aerokolloider Systeme mit dem Spaltultramikroskop wurde unter Vermeidung bzw. Berechnung aller Fehlermöglichkeiten bei der optischen Abgrenzung des Zählraumes von Stumpf (193) vorgenommen. Vorgänge der Koagulation und damit der Sedimentation werden von einer Reihe russischer Forscher untersucht (61, 76, 146, 154, 155, 156). Über Absorption von Aerosolen in Flüssigkeiten (147, 192) berichten u. a. Engelhard und Schillke (48).

Die Beeinflussung der Aerosole durch Schall und Ultraschall wird in einer größeren Zahl von Veröffentlichungen untersucht. Über physikalische und chemische Wirkungen berichten u. a. Hiedemann, Brandt, Schmid, Söllner (93, 168, 183, 39, 24), über Frequenzabhängigkeit der Schallabsorption (22). Technische Anwendung (55) findet der Ultraschall bei der Staubabscheidung (35) und Zerstreuung von Nebel und Rauch (20).

II. Angewandte und technische Aerosolforschung.

1. Meteorologie und atmosphärischer Staub.

Kolloidchemische Vorgänge in der Atmosphäre spielen u. a. eine Rolle bei der Schichtenbildung. Über Beobachtungen und Übertragung der Erscheinungen in entsprechende Laboratoriumsversuche berichtet Liesegang (125). Eine Betrachtung der kolloidmeteorologischen Vorgänge bei der Niederschlagsbildung (53) und ein Verfahren zur Abscheidung von Aerosolen aus Schnee und Hagel (64), sowie Probleme der Staubentwicklung (207) zeigen ein Eindringen in atmosphärisch-kolloide Erscheinungen. Über den Nebel als Ursache von Bauschäden sowie die Bedeutung für die Landwirtschaft schreibt (170).

Die Bedeutung des Staubgehaltes der Luft, insbesondere der der Großstädte, die Bestrebungen zu ihrer Auflockerung durch Grünanlagen erfordern eine einwandfreie, aber einfache Bestimmung der Staubmengen. Aus solchen Untersuchungen stammen Arbeiten über Methodik und Ergebnisse von Staubmessungen (126) und den heutigen Stand der Staubmeßtechnik (74).

2. Staub und Rauch in der Industrie.

Allgemein über den Staub in der Industrie und den damit verbundenen Problemen berichten (130, 144). Mit dem Staubproblem in Zementwerken und Tonfabriken befassen sich (6, 43, 107), da besonders der Silikatstaub zu gesundheitlichen Schädigungen führt (siehe auch Abschnitt III, 1—2), ferner (195, 201) mit anderen Industrie- und Bergwerksstauben.

Größer ist die Zahl der Untersuchungen über die Eigenschaften und das Verhalten von Industriestauben (26, 27, 28, 91, 52, 150). So behandelt (4) das Stäubungsvermögen und (134) die Form technischer Pulver. Über Staubablagerungen, deren Herkunft und Verhalten berichtet (23, 149). Die explosiven Eigenschaften von feinen Stäuben sind die Ursache vieler Unglücksfälle in Industrie und Bergbau. Elektrische Ladungen treten auf als Ursache von Explosionen (19, 117). Gliwitzki bearbeitet Grundlagen und Verfahren zur Untersuchung von Staubexplosionen (68). Über die Notwendigkeit der Staubüberwachung berichtet (67). Wie Kohlenstaub ist auch Aluminiumstaub in hohem Grade explosionsgefährlich (131). Hanel bestimmt die Löschwirkung von Gesteinsstauben bei Steinkohlenstaubexplosionen (80), ferner die Explosionsgefährlichkeit von Braunkohlenstauben (79). Ein Nutzen der Industriestaube ergibt sich in der Verwertung des Gichtstaubes im Hochofenbetrieb (108).

3. Technische Analyse.

Grundlegendes über Rauchfrage und Methoden der Rauchmessungen bringen (148, 31, 87), ferner über Geräte (96). Staubbestimmungen (106) u. a. Entstaubungsgrad (157, 209), Probenahme von Industriestauben (25, 29), sowie Geräte (160) zur tyndallometrischen (121) und kontinuierlichen Staubmessung (103) sind Gegenstand der technischen Analyse. Zusammenfassendes über Meßmethoden für Flugstaub (81) und feinverteilte Materialien (162), sowie über Staubkontrolle in Gruben berichten (158, 213). Von spezieller Bedeutung sind die Bestimmungen von Arsen (As_2O_3) (180) und Blei und Zink in Abgasen und Rauchen (139).

Über Größe und Form liegt eine Anzahl von Arbeiten vor; so über Größe von Ascheteilchen (153) und feinteiligen Schleifmitteln (105); über das Gesetz der Größenverteilung und statistischen Beschreibung (163); (69) über die Teilchengröße insektizider Staube. Eine Bestimmung von Zinkstaub durch Sedimentation bringt (179). Meldau und Stach (133, 134) berichten über Form- und Gestaltungsanalyse von Industriestaub, (112) über eine Methode zur Klassifizierung von Teilchenformen.

Einzeluntersuchungen sind z. B. (78) Versuche zur Feststellung der Flugfähigkeit von Gesteinsstäuben sowie über entsprechende Laboratoriumsversuche (30). Die Verbrennungsgeschwindigkeit staubförmiger Stoffe in Abhängigkeit von der Korngröße untersucht (88). Über Siebanalyse berichtet (97), ferner Feinheitsprüfung (90, 91). Lieneweg

bringt Feuchtemessungen in staubhaltigen Industriegasen (122).

4. Gasreinigung.

Allgemein über die Gasreinigung sind die Arbeiten (1, 140). Über neuzeitliche Gasreinigungsanlagen (151), sowie die Entwicklung von Rauchgasentstaubungsanlagen berichten (75, 111, 196); ferner gibt (137) einen Überblick über Industriegasreinigung. Die sich stetig weiter verbreitenden elektrischen Entstaubungen sind in (32, 169) erwähnt. Schleicher und Köster (167) untersuchen die Verwendungsmöglichkeit im Gasschutz.

Die schon unter I, 4 beschriebene Einwirkung von Schall und Ultraschall wird durch einige Arbeiten über Anwendung zur Rauchverminderung (71, 72) und Reinigung von Industriegasen (66) ergänzt.

III. Gesundheitswesen.

1. Gesundheitswesen, allgemein.

Die Bestrebungen, einen Einblick in die durch Beruf und Gewerbe verursachten Schädigungen zu bekommen, sind gerade in letzter Zeit außerordentlich groß. Das kommt in einer weiteren Zahl von Arbeiten zum Ausdruck (41, 178). In einem dieser Berichte behandelt Schulz die gesundheitlichen Schäden durch gewerblichen Staub (175). Hier gilt das anfangs Gesagte, daß die Zusammenarbeit aller auf dem Gebiet des Staubes arbeitenden notwendig ist. Gilt es doch alle Abhängigkeiten der schädlichen Einwirkungen, von den Zuständen wie Teilchengröße, Form, Material (177) neben den konstitutionell bedingten zu erkennen.

Die häufigst auftretende Berufskrankheit bedingt durch Staub und Rauch ist die Silikose mit ihrer Abart Asbestose und den durch Metallstaub verursachten Erscheinungen. Berichte über Silikose liegen u. a. vor von Liesegang (123), ferner (145, 118, 161). Schrifttumsberichte über den Kampf gegen die Silikose sind (7, 49, 83). Haß schreibt über die Notwendigkeit zuverlässiger Staubmeßmethoden hinsichtlich der Silikose (82).

Die Staubbekämpfung findet Anwendung in allen Zweigen der gesteinsverarbeitenden Industrie (120, 113), Zementfabriken (114), der keramischen Industrie (5, 212, 51, 152), im Bergbau (132); dazu die Sammelberichte (10, 17). Untersuchungen über Ablagerungen von Silikaten im Lungengewebe (95, 102) und tierexperimentelle Untersuchungen der Lungenveränderungen durch Manganstaub (159) ergänzen das Wissen. Dazu das Auftreten von Lungenschädigungen durch Mangan- und Thomasschlackenstaub (104, 99) und in Stahlgießereien (50). Zwecks Verhütung dieser Schäden befaßt sich der Atemschutz mit diesen Fragen für alle Zweige der Industrie.

2. Atemschutz und Atemschutzgeräte.

Über die Wichtigkeit des Atemschutzes für die Bekämpfung von Berufskrankheiten berichtet W. Meyer (135), ferner Lehmann (119), Eisenbarth (44). Aus der Nebelkatastrophe im Maastal gezogene Lehren bringt (176). An Geräten für den praktischen Gasschutz wird eine Reihe beschrieben (165, 100). Naujoks berichtet über die Draeger-Feinstaubmasken und Untersuchungen damit (141, 142, 143), ferner (191) und Frieß über Bewertung von Staubfiltern (57). Einen Sammelbericht über Atemschutzgeräte, vorwiegend englische, bringt (40).

3. Tabakrauch.

Mit dem seit langem bekannten Tabakrauch befassen sich in steigendem Maße die Untersuchungen (173, 198). Eine ausführliche Zusammenstellung aller beim Rauchen auftretenden Erscheinungen, ihre Erklärung durch aerokolloide Bedingtheiten, sowie die physiologischen Wirkungen des Rauchens bei den verschiedenen Arten des Rauchens bringt Wenusch (197). Es hat sich auch hier gezeigt, daß es eine Aufgabe ist, seit langem bekannte Erscheinungen wissenschaftlich zu prüfen, um auf den Erkenntnissen weiter aufzubauen.

Literaturverzeichnis.

Das Verzeichnis enthält die Arbeiten über Aerosole in alphabetischer Reihenfolge der Verfasser. Die Aufstellung erfolgte auf Grund des Studiums der Originalliteratur 1937—1939 und des Chemischen Zentralblattes 1937—1939, I.

1. P. A. Abernethy, Aufgaben der Gasreinigung. J. West Scotland Iron Steel Inst. **44**, 39 (1936).
2. G. Alivertina, Die elektrische Ausströmung, das atmosphärische Aerosol und die Messungen der atmosphärischen Radioaktivität. Nuovo Cimento **15**, 66 (1938).
3. A. G. Amelin, Vorrichtung zur Bestimmung von Nebeln und Spritzern. Betriebs-Labor. (russ.) **7**, 878 (1938).
4. A. H. M. Andreasen, Über das Stäubungsvermögen der Stoffe. Kolloid-Z. **86**, 70 (1939).
5. T. C. Angus und D. Stewart, Staubgefahren und ihre Bekämpfung in der keramischen Industrie. J. of ind. Hyg. **19**, 58 (1937).
6. W. Anselm, Staub in Zementwerken. Zement **28**, 15, 30 (1939).
7. P. Audibert, Der Kampf gegen die Silikose (Sammelbericht). Rev. ind. Mineral. **1938**, 453 (1938).
8. R. Auerbach, Disperse Gase II. Kolloid-Z. **80**, 27 (1937); siehe auch: Disperse Gase I. Kolloid-Z. **74**, 129 (1936); Luchsinger, Disperse Gase III. Krause und Kapitanczyk, Disperse Gase IV.
9. R. Auerbach, Zur Kolloidphysik disperser Gase. Physik. Z. **39**, 875 (1938); Z. techn. Physik **19**, 561 (1938).
10. G. Barthelmeß, Staubbekämpfung und sonstige Maßnahmen zur Verhütung der Silikose in der feuerfesten Industrie (Sammelbericht). Tonind.-Ztg. **62**, 1025, 1051 (1938).
11. D. Beischer, Elektrische Eigenschaften der Aerosole. Z. Ver. dtsch. Ing. Beih. Verfahrenstechn. **1937**, 90.
12. D. Beischer, Bestimmung der Kristallitgröße in Metall- und Metalloxydrauchen aus Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen und aus Elektronenmikroskopbildern. Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **44**, 375 (1938).
13. D. Beischer und F. Krause, Das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel der Kolloidforschung. Naturwiss. **25**, 825 (1937).
14. D. Beischer und F. Krause, Das Elektronenmikroskop in der Kolloidchemie. Angew. Chem. **51**, 331 (1938).
15. D. Beischer und A. Winkel, Gerichtete Koagulation in Aerosolen I und II: Experimentelle Bestimmung der Größe der magneti-

schen Elementargebiete von Nickel und Eisen. Z. physik. Chem. A **176**, 1 (1936); Naturwiss. **25**, 420 (1937).
16. P. Bessalow und N. Kobosew, Darstellung katalytisch wirksamer Oxyde durch Sedimentation ihrer Aerosole I: Katalytische Eigenschaften der Sedimente von Kupferoxyd-Aerosolen. J. physik. Chem. (russ.) **9**, 815 (1937).
17. D. F. W. Bishop, Die Silikosegefahr in der Töpferindustrie (Sammelbericht). Ceram. Age **32**, 146 (1938).
18. S. C. Blacktin, Instrument zur Zählung und Wägung von Staubteilchen und Rauchteilchen und anderen Schwebstoffen. J. Soc. chem. Ind. **56**, 281 (1937).
19. S. C. Blacktin, Spontane elektrische Aufladungen von feinteiligem Kohlenstaub. Nature (London) **140**, 280 (1937).
20. J. Boyer, Können Ultraschallwellen Nebel und Rauch zerstreuen? Nature (Paris) **1937**, 504.
21. O. Brandt, Aerosole. Z. physik. chem. Unterr. **50**, 1 (1937).
22. O. Brandt, Über die Frequenzabhängigkeit der Schallabsorption im Aerosol. Kolloid-Z. **81**, 2 (1937).
23. O. Brandt, Über einige grundlegende Gesichtspunkte zur Erkenntnis des Fließ- und Lagerzustandes von Stauben. Kolloid-Z. **85**, 24 (1938).
24. O. Brandt, H. Freund und E. Hiedemann, Schwebstoffe im Schallfeld. Z. Physik **104**, 511 (1937).
25. H. V. A. Briscoe, J. W. Matthews, P. F. Holt und Ph. M. Sanderson, Die Probenahme von Industriestauben mit dem Labyrinth. Bull. Inst. Mineral. Metallurgy **393** (1937); Colliery Guard. J. Coal Iron Trades **155**, 283 (1937); J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa **38**, 42 (1937).
26. H. V. A. Briscoe, J. W. Matthews, P. F. Holt und Ph. M. Sanderson, Einige neue charakteristische Eigenschaften gewisser industrieller Staube. Nature (London) **139**, 753 (1937).
27. H. V. A. Briscoe, J. W. Matthews, P. F. Holt und Ph. M. Sanderson, Bericht über einige neue charakteristische Eigenschaften industrieller Staube. Bull. Inst. Min. Metallurgy **291** (1937).
28. H. V. A. Briscoe, J. W. Matthews, P. F. Holt und Ph. M. Sanderson, Einige neue charakteristische Eigenschaften gewisser Industriestaube. Bull. Inst. Min. Metallurgy **393** (1937); J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa **38**, 42 (1937).
29. H. V. A. Briscoe und J. W. Matthews, Über die Untersuchung gefährlicher Staube: Methoden zur Sammlung von Staubproben für die Analyse. Mikrochim. Acta **1**, 266 (1937).
30. A. M. Bryan und J. Smellie, Laboratoriumsversuche über die Bewegungsfähigkeit von Staub. J. Roy. techn. Coll. **4**, 406 (1938).
31. H. E. Bumgardner, Rauchdichtemessungen. Mech. Engng. **60**, 610 (1938).
32. H. J. Bush, Elektrische Niederschlagung von Stauben: Einige Anwendungen bei industriellen Abgasen. Ind. Chemist chem. Manufactur **14**, 97 (1938).
33. W. Carrott, Staub- und Dunstabscheidungen. Oil Colour Trades J. **94**, 1856 (1938).
34. J. Chuchrina, Wie bestimmt man den Staubgehalt der Luft im Arbeitsraum? Arbeitsschutz (russ.) **1938**, 54.
35. H. W. St. Clair, Schallkoagulator als Staubabscheider. Theorie und Praxis. N. S. Dep. Interior Bur. Mines Rep. Invest. **3400**, 51 (1938).
36. A. Czernotzky, Verfahren und Apparatur zur Bestimmung von Nebeln, Rauch und Stauben. Chem. Fabrik **10**, 218 (1937).
37. L. Dautrebande, E. Dumoulin und P. Angenot, Studium der Antiaerosolfilter aus Alfapaste, Das Durchlässigmachen der Antiaerosolfilter durch die Alterungsprobe mit Wasserdampf. Ihre nachträgliche Regeneration. C. R. Acad. Sci. **205**, 156 (1937).
38. L. Dautrebande, E. Dumoulin und P. Angenot, Studium der Antiaerosolfilter aus Alfapaste, Schutz der Antiaerosolfilter gegen Feuchtigkeit durch eine Schicht einer entwässerten Substanz. C. R. Acad. Sci. **205**, 329 (1937).
39. H. David, Ultraschallwellen. Zbl. Zuckerind. **45**, 882, 900, 916 (1937).
40. R. W. Dawis, Atemschutzgeräte (Sammelbericht). Chem. and Ind. (London) **58**, 334 (1939).
41. M. R. Downs, Luftpflege. Ind. Engng. Chem. **31**, 134 (1939).
42. Draeger Werke, Praktischer Staubschutz im Bergbau. Draeger Hefte **196**, 3835 (1938).
43. F. A. Ebeling, Das Staubproblem bei der Zementherstellung. Concrete **46**, Zement Mill. Sect. **119** (1938).
44. H. Eisenbarth, Fortschritte im Staubschutz. Die Gasmaske **10**, 35 (1938).
45. R. C. Emmons und C. Fries, Aluminium und Silicosis. Amer. Mineralogist **23**, 654 (1938).
46. R. C. Emmons und R. Wilcox, Staubschutz gegen Silicosis. Min. and Metallurgy **18**, 417 (1937).
47. H. Engelhard und H. Friess, Über die Brauchbarkeit des Mie-Effektes zur Teilchengrößenbestimmung weißer Aerosole, insbesondere grobdisperser weißer Aerosole. Kolloid-Z. **81**, 129 (1937).
48. H. Engelhard und W. Schillke, Über die Absorption von Aerosolen in Flüssigkeiten. Kolloid-Z. **86**, 213 (1939).
49. W. Estler, Silikose durch Kieselgur. (Schrifttumsübersicht.) Arbeitsschutz (russ.) **1938**, 229 (1938).
50. K. Ewang, Lungensilikose in einer norwegischen Stahlgießerei. Nord. med. Tidskr. **16**, 1085 (1938).
51. W. Faust, Die Staubbekämpfung in der feuerfesten Industrie. Tonind. Ztg. **61**, 59 (1937).
52. J. B. Ficklen und L. L. Goolden, Das Verhalten verschiedener Staube bei mechanischer Zerstäubung. Science (New York) **85**, 587 (1937).
53. W. Findeisen, Die kolloidmeteorologischen Vorgänge bei der Niederschlagsbildung. Meteorol. Z. **1938**, 121 (1938).
54. D. N. Finkelstein, Zur Methodik der quantitativen Mikrobestimmung von Aerosolen.

Chem. J. Ser. B, J. angew. Chem. (russ.) **10**, 1266 (1937).

55. H. Freundlich, Technische Anwendungen von Ultraschallschwingungen. Trans. Inst. chem. Engr. **15**, 223 (1937).
56. H. Friess, Herstellung von künstlichem Staub. Die Gasmaske **10**, 29 (1938).
57. H. Friess, Bewertung von Staubfiltern. Die Gasmaske **10**, 113 (1938).
58. H. Friess und H. O. Müller, Staube und Rauche im Übermiskroskop. Die Gasmaske **11**, 1 (1939).
59. N. Fuchs, Die Bestimmung der Dispersität der Schwefelsäurenebel. Betriebs-Labor. (russ.) **6**, 210 (1937).
60. N. Fuchs, Dispersitätsmessung von Aerosolen. Acta physicochim. URSS. **6**, 143 Fortschr. Chem. (russ.) **5**, 1652 (1937).
61. N. Fuchs, Über die Fallgeschwindigkeit von überstokeschen Teilchen. Techn. Physics URSS. **3**, 255 (1937).
62. N. Fuchs, Zur Arbeit von J. Gurewitsch und J. Weitzer, Die Lichtzerstreuung als Funktion des Verhältnisses des Teilchenradius zur Wellenlänge des Lichtes. J. physic. Chem. (russ.) **9**, 295 (1937).
63. N. Fuchs, Die Stabilisierung von Aerosuspensionen von NH_4Cl und HgJ_2. Zum Aufsatz von K. N. Ssamochwalow und O. S. Koshuchowa (J. physic. Chem. [russ.] **8**, 420 [1936]) J. physic. Chem. (russ.) **9**, 294 (1937).
64. O. Galfan, Verfahren zur Abscheidung von Aerosolen aus Schnee und Hagel. Meteorol. Z. **55**, 112 (1938).
65. W. Gelbke, Nebelkammeraufnahmen mit der Contax. Photographie und Forschung **1937/38**, 169.
66. J. R. Gies, Anwendung des Ultraschalls auf die Reinigung von Industriegasen. Z. Ver. dtsch. Ing.-Beih. Verfahrenstechn. **1938**, 177
67. J. R. Giegerich, Staubüberwachung auf der Sullivan Mine. Trans Canad. Inst. Min. Metallurgy Min. Soc. Nova Scotia **39**, 64 (1936).
68. W. Gliwitzky, Über Staubexplosionen, ihre Grundlage und Verfahren zu ihrer Untersuchung. Elektrochem. Z. **59**, 1149 (1938).
69. L. D. Goodhue und Ch. M. Smith, Teilchengröße von insektiziden Stäuben. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 469 (1936).
70. S. W. Gorbatschew, Untersuchung der Elementarvorgänge in Aerosolen. Bull. Acad. Sci. URSS. (russ.) Sir. chim. **1936**, 843.
71. V. H. Gottschalk und H. W. St. Clair, Die Anwendung von Schall und Ultraschall in der Metallurgie. Min. and Metallurgy **18**, 244 (1937).
72. V. H. Gottschalk und H. W. St. Clair, Anwendung von Schallwellen zur Rauchverminderung. Steam Engr. **6**, 471 (1937).
73. H. Grisollet, Untersuchung des durch in Luft suspendierte Teilchen gestreuten Lichtes. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **206**, 1912 (1938).
74. W. Grundtmann, Der heutige Stand der Staubmeßtechnik in Meteorologie, Klimatologie und Hygiene. Feinmech. und Präzision **46**, 243 (1938).
75. W. Gumz, Entwicklungsmöglichkeiten der Naßentstaubungsanlagen. Feuerungstechn. **25**, 121 (1937).
76. L. E. Gurewitsch, Die Sedimentation eines zusammenfließenden Nebels. J. exp. theor. Physik (russ.) **6**, 525 (1936).
77. J. D. Gurewitsch und J. J. Weitzer, Optik weißer Nebel I: Die Lichtzerstreuung als Funktion der Verhältnisse des Teilchendurchmessers zur Wellenlänge des Lichtes. J. physic. Chem. (russ.) **8**, 653 (1936).
78. H. Hanel, Versuche zur Feststellung der Flugfähigkeit von Gesteinsstäuben. Schlägel und Eisen **35**, 147 (1937).
79. H. Hanel, Vergleichende Untersuchungen über die Explosionsgefährlichkeit von Braunkohlenstauben aus den elektrischen Entstaubungen von Braunkohlenbrikettfabriken. Braunkohle **37**, 373, 392 (1938).
80. H. Hanel, Die Löschwirkung verschiedener Gesteinsstäube bei Steinkohlenstaubexplosionen. Schlägel und Eisen **36**, 27 (1938).
81. P. H. Hardie, Zusammenfassender Bericht über Meßmethoden für Flugstaub, Flugasche und Flugschlacke. Trans. Amer. Soc. mech. Engr. **59**, 355 (1937).
82. G. Hass, Das Silikoseproblem und die Notwendigkeit zuverlässiger Staubmeßmethoden. Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **24**, 175 (1937).
83. G. Hass, Die Silikosefrage im Schrifttum der Vereinigten Staaten von Nordamerika. Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **24**, 201 (1937).
84. R. Haul, Die elektrischen Eigenschaften der Aerosole. Umschau Wiss. Techn. **41**, 1028 (1937).
85. R. Haul, Gaskolloide. Chem. Ztg. **62**, 581 (1938).
86. F. Hauser, Überblick über die Beleuchtungsverfahren in der Mikroskopie und Mikrophotographie. Z. physik. chem. Unterr. **51**, 228 (1938).
87. A. Heidtkamp, Feuchtung und Reinigung der Gase bei Rauchgasprüfern. Wärme **60**, 783 (1937).
88. H. Herbst, Die Verbrennungsgeschwindigkeit staubförmiger Stoffe in Abhängigkeit von der Korngröße. Stahl und Eisen **57**, 1176 (1937).
89. H. W. Hermance, Papier als Hilfsmittel in der Mikroanalyse. Bell Lab. Rec. **16**, 370 (1938).
90. J. Heyd, Die Feinheitsprüfung windgesichteter Stoffe. Tonind. Ztg. **61**, 1105, 1129, 1138 (1937).
91. H. Heywood, Eigenschaften von gepulverten Stoffen. Mech. Wld. Engng. Rec. **104**, 441 (1938).
92. H. Heywood, Messung des Feinheitsgrades von gepulverten Stoffen. Engng. **146**, 492 (1938).
93. E. Hiedemann, Physikalisch chemische Wirkungen von Ultraschallwellen. Arch. Eisenhüttenwes. **12**, 185 (1938).
94. E. Hiedemann und O. Brandt, Bewegungsgesetze von Schwebeteilchen. Z. Ver. dtsch. Ing. Beih. Verfahrenstechn. **1938**, 149 (1938).
95. V. Hicks, O. Mc. Elroy und M. E. Warga, Quarz in industriellem Staub und Ablage-

rungen im menschlichen Lungengewebe. J. of ind. Hyg. Toxicol. **19**, 177 (1937).
96. A. S. G. Hill, Ein photoelektrischer Rauchdurchlässigkeitsmesser. J. sci. Instruments **14**, 296 (1937).
97. P. Höfer und C. Tanne, Siebanalyse gebrannter Magnesite und ähnlicher Stoffe. Kali, verwandte Salze, Erdöl **32**, 245 (1938).
98. K. Hoffmann, Über eine neue Lichtquelle für die Ultramikroskopie. Die Quecksilber-Höchstdrucklampe. Kolloid-Z. **83**, 9 (1938).
99. E. Holstein und O. Mau, Thomasschlackenmehl und Atemschutz (aus Reichsarbeitsblatt 17 (N. F.) III, 99 (1937), Erkrankungen durch Thomasschlackenmehl in Hafenbetrieben und die Maßnahmen zu ihrer Verhütung.) Die Gasmaske **10**, 79 (1938).
100. A. Jahns, Der Staubschützer „Bilix" in der Praxis. Die Gasmaske 10, 79 (1938).
101. G. Jander und E. Wygasch, Über das Verhalten durch Versprühen von Lösungen dargestellter Aerosole. Kolloid-Z. **85**, 1 (1938).
102. C. M. Jephcott, W. M. Gray und D. A. Irwin, Eine Untersuchung der kristallinen Silikate in silikotischen Lungen durch Streuung von Röntgenstrahlen. Canad. med. Ass. J. **38**, 209 (1938).
103. C. W. Biccard Jeppe und E. C. Halliday, Bemerkungen über ein Instrument zur kontinuierlichen Aufzeichnung des Staubgehaltes der Luft. J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa **38**, 75 (1937).
104. K. W. Jötten, Die Lungenschädigungen durch Mangan und Thomasschlackenstaub. Dtsch. med. Wschr. **65**, 409 (1937).
105. F. L. Jones, Bestimmung der Teilchengröße von feinkörnigen Schleifmitteln. Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **10**, 45 (1938).
106. J. Juschmanow und M. Popilski, Eine neue Methode der Staubbestimmung in strömenden Gasen. Betriebs-Labor. (russ.) **5**, 820 (1936).
107. J. M. Kane, Wie der Staub in Tonfabriken überwacht werden kann. Brick Clay Rec. **91**, 69 (1937).
108. E. Kayenburg, Verwertung des Gichtstaubes im Hochofenbetrieb. Stahl und Eisen **58**, 276 (1938).
109. M. Kienberger, Das Problem der Farbnebelabsaugung im Industriebetrieb. Schweiz. techn. Z. **1937**, 449.
110. M. Kinoshita, K. Uchiyama und T. Nahajima, Durchdringung von Licht durch Nebel. Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. **34**, 1681 (1938).
111. O. Knabner, Die Entwicklung der Rauchgasentstaubungsanlagen. Feuerungstechn. **25**, 127 (1937).
112. C. J. Koenig, Eine Methode zur Klassifizierung von Teilchenformen. Brick Clay Rec. **91**, 314 (1937).
113. A. A. Kowschulja, Die Bekämpfung des Quarzstaubes. Berg J. (russ.) **113**, 33 (1937).
114. M. N. Kraschenninikow, J. S. Popow und W. D. Schingal, Die Wege zur Staubentfernung in Zementfabriken. Zement (russ.) **5**, 28 (1937).
115. A. Krause und K. Kapitanczyk, Über Herstellung und Eigenschaften kolloid zerteilter Gase, sowie ihre Bedeutung in Natur und Technik. Kolloide Gase IV. Kolloid-Z. **80**, 273 (1937) (siehe auch 8. R. Auerbach; 128. W. Luchsinger).
116. A. Kufferath, Die modernen Mikroskopiergeräte im chemischen Forschungs- und Industrielaboratorium. Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 359 (1938).
117. B. Kwal und Marc Lesage, Sehr hohe elektrische Spannungen durch geladenen Staub. Nature (Paris) **1937**, I, 147.
118. A. J. Lanja und R. J. Vane, Gewerblicher Staub und die Sterblichkeit durch Lungenkrankheiten. Amer. Rev. Tubercul. **39**, 419 (1939).
119. G. Lehmann, Die Filterung der Atemluft und deren Bedeutung für Staubkrankheiten. (Berlin 1938).
120. J. D. Leitch, Staubüberwachung in der Granit verarbeitenden Industrie. J. of ind. Hyg. **18**, 699 (1936).
121. E. Leitz, Ein Gerät für die tyndallometrische Staubmessung. J. sci. Instruments **14**, 252 (1937).
122. F. Lieneweg, Feuchtemessung in staubhaltigen Industriegasen. Z. Ver. dtsch. Ing. Beih. Verfahrenstechn. **1937**, 1.
123. E. Liesegang, Silikose, eine gewerbliche Lungenerkrankung. Glastechn. Ber. **16**, 328 (1938).
124. R. E. Liesegang, Chemische Eigenschaften von Aerosolen. Kolloid-Z. **83**, 217 (1938).
125. R. E. Liesegang, Schichtenbildung in der Atmosphäre. Meteorol. Z. **55**, 184 (1938).
126. A. Löbner, Methodik und Ergebnisse von Staubmessungen im Freien mit dem Zeißschen Freiluftkonimeter. Gesundheitsing. **60**, 97 (1937).
127. H. W. Lohse, Aerosole (Zusammenfassung). Canad. Chem. Metallurgy **21**, 340 (1937).
128. W. Luchsinger, Disperse Gase III. Blasengröße und Aufstiegszeit. Kolloid-Z. **81**, 180 (1937) (siehe auch 8. R. Auerbach; 115. A. Krause und K. Kapitanczyk).
129. E. H. Lundgren, Das Elmikroskop. Techn. Tidsskr. **68**, 531 (1938).
130. G. E. Lynch, Staub: Seine Gefahren, Kontrolle und Sammlung unter besonderer Berücksichtigung von Oberflächenanlagen. Min. and Metallurgy **19**, 516 (1938).
131. R. B. Mason und C. S. Taylor, Explosion von Aluminiumstaubwolken. Ind. Engng. Chem. **29**, 626 (1937).
132. W. P. M. Matla, Staubbekämpfung im Bergbau (Sammelbericht). Chem. Weekbl. **36**, 246 (1939).
133. R. Meldau, Die Form technischer Pulver, abhängig von der mechanischen Aufbereitung. Z. Ver. dtsch. Ing. Beih. Verfahrenstechn. **1936**, 1.
134. R. Meldau und E. Stach, Gestaltsanalyse der Gesteinsstäube. Z. Ver. dtsch. Ing. Beih. Verfahrenstechn. **1938**, 65.
135. W. Meyer, Die Wichtigkeit des Atemschutzes bei der Bekämpfung von Berufskrankheiten. Die Gasmaske **11**, 77.
136. W. Mielenz, Künstliche Nebel im Luftschutz. Gasschutz und Luftschutz **7**, 328 (1937).

137. C. E. Miller, Ratschläge für die Wahl von Anlagen von Industriegasreinigern. Chem. metallurg. Engng. **45**, 132 (1938).
138. N. M. Mohler, Die photographische Durchdringung von Dunst. Bull. Amer. physic. Soc. **12**, 26 (1937); Physic. Rev. **51**, 1007 (1937).
139. S. Moskowitz und W. J. Burke, Methode zur Analyse von Staub und Rauchen auf Blei und Zink. J. ind. Hyg. Toxicol. **20**, 457 (1938).
140. H. C. Murphy, Entfernen von Verunreinigungen der Luft. Heat and Ventilat. **35**, 39 (1938).
141. E. Naujoks, Draeger-Feinstaub-Halbmaske K 2b, ein neues Atemschutzgerät gegen Feinstaub III. Draegerhefte **196**, 3833 (1938).
142. E. Naujoks, Das Draeger-Feinstaubfilter df 90 in der Arbeitspraxis. Draeger-H. **192**, 3647 (1937); **193**, 3705 (1937).
143. E. Naujoks und K. Thiel, Die Draeger-Feinstaub-Halbmaske K 2b und die Frage des Atemwiderstandes. Draeger-H. **197**, 3892 (1938).
144. A. E. T. Neale, Mit dem Auftreten von Staub in der Technik verbundene Probleme. Trans. Instn. Rubber Ind. **14**, 279 (1939).
145. O. Noetzel, Über einen interessanten Fall von Staublunge, Silikose. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **79**, 794 (1938).
146. W. J. Oborin, Berechnungen zur Sedimentation fester Teilchen in flüssiger und gasförmiger Phase. Z. chem. Ind. (russ.) **15**, 38 (1938).
147. W. Oellrich, Messungen zur Absorption von Schwefelsäurenebeln durch verschiedenartige Waschflaschen. Chem. Staatsinst. Hamburg (1938).
148. I. S. Owens, Grundlegende Ausführungen zur Rauchfrage. Methoden der Rauchmessung. Fuel. Econ. Rec. **1937**, 37, 54.
149. I. S. Owens, Feststellung der Herkunft von Staubablagerungen. Inst. mech. Engr. J. Proc. **141**, 187 (1939).
150. A. Paoloni, Betrachtungen über gekörnte und pulverisierte Materialien. Corriere d. Ceramisti **19**, 363, 399 (1938).
151. F. Prockat, Neuzeitliche Entstaubungsanlagen. Staub **1937**, 249.
152. F. Prockat, Staubbekämpfung in der Industrie der feuerfesten Erzeugnisse. Staub **1937**, 16.
153. K. Prosad und D. N. Sen, Die Überführung von Ascheteilchen in Luft und die Bestimmung ihrer Größe. Philos. Mag. J. Sci. **25**, 993 (1938).
154. L. W. Raduschkewitsch, Eine Untersuchung der Kinetik der Aerosolkoagulation durch die Diffusionsmethode. Acta physicochim. URSS. **6**, 161 (1937).
155. L. W. Raduschkewitsch, Eine Untersuchung der Kinetik der Koagulation von Aerosolen. Phys. J. Ser. A. J. exp. theor. Phys. (russ.) **7**, 910 (1937).
156. L. W. Raduschkewitsch, Über die Größe des Koagulationskoeffizienten von Ammonchloridrauchen. J. physik. Chem. (russ.) **9**, 883 (1937).
157. E. Rammler und K. Breitling, Erfahrungen und Beobachtungen bei Flugstaub- und Entstaubungsgradmessungen. Feuerungstechn. **25**, 97 (1937).
158. J. P. Rees, Entlüftung und Staubkontrolle in den Gruben von Witwatersrand. South African J. Sci. **33**, 179 (1937).
159. H. Reploh, Tierexperimentelle Untersuchungen über Lungenveränderungen nach Manganstaubinhalationen. Arbeitsschutz **1939**, 144.
160. E. G. Richardson, Ein neues Meßinstrument für Tone und mineralische Staube und seine Anwendung. Sands, Clays Minerals **3**, 129 (1937).
161. A. R. Riddell, C. M. Jephcott und D. A. Irwin, Eine Untersuchung eines tödlichen Falles von unkomplizierter Silikose. J. of ind. Hyg. Toxicol. **20**, 566 (1938).
162. P. S. Roller, Eine Einteilung der Methoden der mechanischen Analyse feinverteilter Materialien. Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **37**, 675 (1937).
163. P. S. Roller, Das Gesetz der Größenverteilung und statistische Beschreibung feinteiligen Materials. J. Franklin Inst. **223**, 609 (1937).
164. B. Rotzeig und N. Fuchs, Ultramikroskopische Größenbestimmung von Aerosolteilchen. J. physic. Chem. (russ.) **9**, 35 (1937).
165. J. A. Sadd, H. L. Green, G. Davis, V. S. Nicholson, A. S. G. Hill und H. H. Watson, Atemgerät für den Gebrauch in staubbeladener Luft. Das Mark IV Atemgerät. Chem. Industrie (London) **57**, 781 (1938).
166. B. Sanjiva Rao, Disperse Systeme in Gasen, Staub, Rauch und Nebel. Current Sci. **5**, 616 (1937).
167. A. Schleicher und R. Köster, Über die Verwendungsmöglichkeit des Elektrofilters im Gasschutz. Gasschutz und Luftschutz **7**, 22 (1937).
168. G. Schmid, Ultraschallwellen in der chemischen Forschung. Rdsch. techn. Arb. **17**, 27 (1937).
169. W. A. Schmidt und E. Anderson, Elektrische Staubniederschlagung. Electr. Engng. **57**, 332 (1938).
170. E. Schneller, Nebel als Ursache von Bauschäden und Gesteinszerstörung, sowie seine Bedeutung für die Landwirtschaft. Chemiker-Ztg. **61**, 454 (1937).
171. R. Schnurmann, Über die Größe von Gasblasen in Flüssigkeiten. Kolloid-Z. **80**, 148 (1937).
172. R. Schnurmann, Zur Ermittlung der Porenweite keramischer Filter und von Glasfiltern durch die Systeme Luft/Flüssigkeit und Flüssigkeit/Flüssigkeit. Kolloid-Z. **87**, 127 (1939).
173. R. Schöller, Über den Gehalt des gasförmigen und des fest-flüssigen Anteils des Tabakrauches an Zyanwasserstoff. Fachl. Mittl. Österr. Tabakregie **1938**, 7 (1938).
174. K. Schultze, Über die Oberflächenaktivität des Staubes bzw. des „Abstaubes". Arch. Hyg. Bakteriol. **119**, 331 (1938).
175. O. Schulz, Gesundheitliche Schäden durch gewerblichen Staub. Die Gasmaske **11**, 57 (1939).
176. F. Schwarz, Lehren der Nebelkatastrophe im Maastal für den Luftschutz. Protar **4**, 53 (1938).

177. A. Shaw, Die Zusammensetzung von Gestein und von eingeatmetem Staub in Beziehung zur Silikose I und II. Colliery Guard J. Coal Iron Trades **58**, 522, 572 (1939).
178. D. O. Shields, Industriehygiene. Soc. chem. Ind. Viktoria **38**, 1 (1938).
179. A. Siff, Korngrößebestimmung von Zinkstaub durch Sedimentation. J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa **38**, 448 (1938).
180. J. J. Slobodskoi, Die Bestimmung des Arsengehaltes in Gasen (As_2O_3). Betriebs-Labor. (russ.) **5**, 1185 (1936).
181. L. W. Smirnow und G. Shirow, Lichtabsorption in alternden Rauchen. Colloid-J. (russ.) **2**, 641 (1936).
182. L. W. Smirnow und W. A. Ssolnzewa, Zur Frage des Einflusses von Zusätzen auf die Beständigkeit von Aerosolen. Colloid-J. (russ.) **4**, 401 (1938).
183. K. Söllner, Ultraschallwellen in der Kolloidchemie. J. physic. Chem. **42**, 1071 (1938).
184. W. J. Ssaitschuk und O. G. Narskich, Die Koaleszenz der Aerohydrosole mit chemisch-hygroskopischen Stoffen. Colloid-J. (russ.) **3**, 231 (1937).
185. W. J. Ssaitschuk und O. G. Narskich, Die Bildung eines künstlichen Nebels auf Kernen der Feuchtigkeitskondensation. Colloid-J. (russ.) **2**, 801 (1936).
186. W. J. Ssaitschuk und O. G. Narskich, Stabilisierung des Aerohydrosols mit ölähnlichen Stoffen. Colloid-J. (russ.) **2**, 841 (1936).
187. K. N. Ssamochwalow, Peptisation und Stabilisation von mineralischen Stauben. J. physic. Chem. (russ.) **10**, 489 (1937).
188. K. N. Ssamochwalow, Zur Bestimmungsmethodik der Dichte von Aerodispersoiden. J. physic. Chem. (russ.) **9**, 611 (1937).
189. K. N. Ssamochwalow und O. S. Koshuchowa, Stabilisierung der Aerosuspensionen von NH_4Cl und HgJ_2. J. physic. Chem. (russ.) **8**, 420 (1936) (siehe auch 63. N. Fuchs).
190. G. Stade und H. Staude, Mikrophotographie. (Leipzig 1939).
191. G. Stampe, K. Großkopf und K. F. Möllering, Feinstaubfilter; Aufgaben und Leistungen. Draeger-H. **191**, 3571 (1937).
192. A. A. Struchowitzki, Die Absorption von Gasen und Dämpfen (russ.) Moskau (1938).
193. K. E. Stumpf, Die Bestimmung der Teilchenzahl aerokolloider Systeme mit dem Spaltultramikroskop und der Verlauf der Aggregation in Aerosolen. Kolloid-Z. **86**, 339 (1939).
194. Ouang Te Tchao, Über die Größe von Rauchteilchen, suspendiert in Luft. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 852 (1937).
195. F. V. Tideswell und R. V. Wheeler, Aufwirbelung von Bergwerksstauben. Iron Coal Trades Rev. **135**, 579 (1937).
196. F. Wellmann, Bemerkenswerte Rauchgasentstaubungen der Bauart von Tongeren. Feuerungstechn. **25**, 108 (1937).
197. A. Wenusch, Der Tabakrauch. (Bremen 1939).
198. A. Wenusch und R. Schöller, Über den Einfluß der Schnittbreite des Tabaks auf die Menge der fest-flüssigen Bestandteile des Hauptstromrauches. Fachl. Mitt. Österr. Tabakregie **1938**, 5 (1938).
199. A. G. R. Whitehouse, Die Löslichkeit von Kieselsäurestaub und die hemmende Wirkung zugesetzten Staubes. J. of ind. Hyg. Toxicol. **20**, 556 (1938).
200. H. Wilke, Eigenschaften von Schwefelsäurenebeln in Abhängigkeit von den Erzeugungsbedingungen. Dissertation (Hamburg 1938).
201. C. R. Williams, Talkumstaub in der Gummiindustrie. Safety Engng. **73**, 49 (1937).
202. A. Winkel, Über die Eigenschaften und die Darstellung von Gaskolloiden. Angew. Chem. **49**, 404 (1936).
203. A. Winkel, Die Eigenschaften feinstverteilter Staube, ihre Entstehung und Messung. Z. Ver. dtsch. Ing. **81**, 1495 (1937).
204. A. Winkel und R. Haul, Ferromagnetische Eisen(III)oxyd-Aerosole und Hydrosole. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 823 (1938).
205. A. Winkel und R. Haul, Über den Aufbau von Oberflächenoxydschichten. Inaktivierung von pyrophoren Eisenoxydaerosolen durch Oberflächenfilme. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 611 (1938).
206. W. Witt, Eine Methode zur Sichtbarmachung von Fadenkreuzen, Strichmikrometern usw. beim ultramikroskopischen Beobachten von Kolloidteilchen. Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. **52**, 315 (1935).
207. B. Wylam, Atmosphärische Verunreinigung: Das Problem der Schwefel- und Staubentwicklung. Munic. Engng. sanit. Rec. munic. Motor **102**, 410 (1938).
208. Yositosi Oyama und Katumi Joase, Untersuchungen bei der Absorption von Gas in Form von Blasen. Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **35**, 131 (1939).
209. E. Zimmermann, Der Entstaubungsgrad. Bemerkungen zur Frage der Staubmessung und der Gewährleistung für Rauchgasentstauber. Feuerungstechn. **25**, 104 (1937).
210. E. Zimmermann, Die Ursachen der maskierenden Wirkung von Rauch und Nebel. Technik und Bewaffnung (russ.) **6**, 64 (1937).
211. E. Zimmermann, Über die physikalischen Vorgänge im Gas- und Schwebstoffilter der Gasmaske. Protar **3**, 175, 189, 206 (1937).
212. E. Zimmermann, Die Staubgefahr in den keramischen Betrieben. Praktische Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung. Keram. Glas, Email **71**, 561 (1938).
213. E. Zimmermann, Analyse von Grubenstaub. Engng. **147**, 113 (1939).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Griffin, C. W., **Die Sorption von Wasserstoff durch Nickel auf Träger.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 270, 1939.)

Griffin hatte 1927 beschrieben, daß CO, welches bei höheren Konzentrationen vergiftet, d. h. die H_2-Adsorption vermindert oder aufhebt, bei sehr geringen Konzentrationen eine Vermehrung der Adsorption herbeiführen kann. Vielleicht wird die Aktivität der freigebliebenen Cu-Zentren verstärkt durch die benachbarten CO-Moleküle. Eine ähnliche Deutung gaben White und Benton 1931 für das gleiche Verhalten des Nickels. — Griffin bestätigt dieses jetzt auch für die Adsorption des H_2 bei einer Temperatur von —78,5° C durch Ni, welches in dünner Schicht auf Backstein als Träger sitzt. Bei höherem Gehalt des H_2 an CO sinkt die Adsorption mit diesem Gehalt.

[Es liegt hier wieder einmal ein Modell vor für die Umkehr der Wirkung mit der Konzentration, die von manchen pharmakologisch wirkenden Mitteln bekannt ist. Ref.] R. E. Lg.

Iihima, Sh., **Über die Adsorption von Wasserstoff durch vergiftetes Nickel, II.** (Rev. physic. Chem. Japan **13**, 1, 1939.)

Bei kleiner Menge des Gifts (HCN, CO oder Hg) wird dieses an jenen Stellen des Nickels adsorbiert, welche auch das größte Adsorptionsvermögen für H_2 haben. Dann folgen die andern Stellen. Die Adsorption des H_2 (bei 20° C) sinkt mit dem Vergiftungsgrad. R. E. Lg.

Iijima, Sh., **Über die Adsorption von Stickstoff auf reduziertem Nickel.** (Rev. physic. Chem. Japan **13**, 42, 1939.)

Die — im Gegensatz zu Taylor (1921) und Gauger (1923) — auch bei Temperaturen unter 0° C zu beobachtende geringfügige Adsorption ist als van der Waals'sche Adsorption zu deuten. R. E. Lg.

Andreas, J. M., E. A. Hauser und W. B. Tucker-Cambridge (USA.), **Grenzflächenspannung an hängenden Tropfen.** (J. physic. Chemistry **42**, 1001, 1938.)

Verff. geben eine ausführliche Beschreibung der Methode des hängenden Tropfens zur Messung der Grenzflächenspannung Flüssigkeit—Gas. Die experimentelle Anordnung: Ein in einem abgeschlossenen Gasvolumen definierten Sättigungsgrades in einem Thermostaten an einer Spitze hängender Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit wird mit einer stark vergrößernden Kamera mittels monochromatischem Licht photographiert. Das Photogramm wird bezüglich Größe und Form des Tropfens genau ausgemessen. Verff. zeigen an Hand ausführlicher mathematischer Analyse des Problems, daß aus dieser geometrischen Ausmessung in Verbindung mit der Dichte der Flüssigkeit sich eine Präzisionsbestimmung der Grenzflächenspannung durchführen läßt. Die Methode hat den Vorteil, daß sie rein statisch arbeitet. Ferner gestattet sie, Veränderungen der Grenzflächenspannung in schneller zeitlicher Folge zu verfolgen („Alterung der Oberfläche"). Die Arbeit bringt dafür Beispiele, so z. B. Photogramme eines 10 sec, 60 sec usw. alten Tropfens einer Natriumstearatlösung. Die gewonnenen Meßergebnisse (auch zahlreiche normale reine Flüssigkeiten sind durchgemessen) stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den nach bekannten Standardmethoden gewonnenen Werten. Die Meßgenauigkeit beträgt 0,5 Proz. H. Schfr.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Gibson, Ch. S., **Goldbelegtes Glas.** (Sci. Culture **4**, 227, 1938.)

Nach einem nicht beschriebenen chemischen Verfahren wurden Goldschichten von unter 0,4 μ Dicke auf Glas hergestellt. In der Aufsicht sind sie hochglänzend wie kompaktes Gold, in der Durchsicht grün. Die Vergoldung soll leichter gelingen als die Versilberung. R. E. Lg.

Meyer, K. H., und J. Jeannerat, **Die Eigenschaften der Polymeren in Lösung, XI. Über die Bildung des Seidenfadens beim Austritt des flüssigen Inhalts der Drüse.** (Helv. chim. Acta **22**, 22, 1938.)

Der Inhalt der Drüse, aus welcher der natürliche Seidenfaden besteht, war von Foa (Kolloid-Z. **10**, 7, 1912) als ein negatives Kolloid (Fibroin) bezeichnet worden, das spontan koaguliert.

Diese Angaben werden dadurch erweitert, daß mindestens zwei verschiedene Proteine darin enthalten sind. I ist wahrscheinlich mit dem Fibroin identisch, II mit dem Serizin. Zu dem Ausdruck „metastabil" gesellt sich nachher der Deutungsversuch: I und II halten sich gegenseitig in übersättigter Lösung.

I zeigt das Ramsden-Phänomen (1894), d. h. mechanische Bewegung (auch Schaumbildung) bedingt eine Orientierung der Moleküle an der Oberfläche, so daß diese Kristallisation Denaturierung bewirkt. In dieser Beziehung ist der Vergleich mit der Kristallinwerdung der Oberfläche des glasigen Selens bei 73° C (nach Prins und Dekeyser) noch berechtigter als der mit Kautschuk, obgleich auch zu letzterem mehrere Beziehungen bestehen.

II verliert seine Stabilität bei Entziehung von I. Es gelatiniert dann. R. E. Lg.

Kamieński, B., **Über elektrische Kräfte an Grenzflächen zweier Nichtleiter.** (Roczniki Chemii **18**, 600, 1938.)

Im Anschluß an eine vom Verf. entwickelte Theorie, welche in der bekannten thermodynamischen Adsorptionsgleichung von Gibbs auch das Entstehen von Potentialen auf Flüssigkeitsoberflächen annimmt, wurden über den Einfluß einiger organischer Säuren und Basen auf das Grenzschichtenpotential Lösung—Luft Versuche angestellt. Es wurden im einzelnen die Potentialänderungen an der ungestörten Oberfläche der Lösungen von Essig-, Propion-, Butter-, Heptyl-, Salizyl- und Benzoesäure gemessen. Im Einklang mit der entwickelten Theorie wurden sehr starke Potentialänderungen und ein Zusammen-

hang zwischen den Veränderungen der Oberflächenspannung und der Dissoziationskonstante der Elektrolyte festgestellt. Ähnliche Verhältnisse wurden bei den organischen Basen gefunden. Bei einigen organischen Substanzen, z. B. bei Oxychinolin, Hydrokuprein und Apochinin kamen Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und der Potentialhöhe an der Oberfläche der Lösungen zum Ausdruck. Eine gesonderte Stellung nahmen die amphoteren Elektrolyte ein. R. S.

III. Kolloidforschung.

Friedman, L., und W. N. Shearer, **Der Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Diffusion in Gelatinegallerten.** (J. Amer. chem. Soc. **56**, 1323, 1934.)

Das Eindiffundieren von Harnstoff wird beschleunigt, wenn die Gallerte geringe Mengen von Glyzerin, Metanol, Saccharose, Glukose enthält, wahrscheinlich weil die Poren durch Dehydratation erweitert werden. Bei höherem Gehalt tritt Verlangsamung der Diffusion ein, angeblich weil die Viskosität der Gelatine erhöht wird. Das gleiche zeigt sich bei Harnstoff-Zusatz zur Gallerte. [Letzteres ist nicht recht verständlich, da das Konzentrationsgefälle für den einwandernden Harnstoff vermindert wird. Das sollte Verlangsamung der Diffusion bringen. Außerdem vermindert Harnstoff besonders bei größerer Konzentrationen die Viskosität der Gelatine. Ref.] R. E. Lg.

Hirata, F., **Über die Festigkeit und die Konstitution eines thermoreversiblen Gels.** (Rev. physic. Chemistry Japan **11**, 107, 1937.)

Es bestehen Beziehungen der Rigidität einer Gelatinegallerte zur DEK. ihrer intramizellaren Flüssigkeit. R. E. Lg.

Harada, G., und T. Isida, **Elektrolytmischungen auf Kollodiummembranen und Permeabilität.** (Acta med. Hokkaidonensia **15**, 814, 1937.)

Alkoholgequollene Kollodiummembranen wurden in 1 n-Lösungen verschiedener Salze gebracht und dann durch Waschen möglichst von diesen wieder befreit. Sie verhielten sich je nach dem angewandten Salz so verschieden bei Dialysierversuchen, daß angenommen werden muß, durch die Salze werden die Porenweite oder die Ladung verschieden verändert. R. E. Lg.

Kane, J. G., **Adsorption von Gelatine durch gefällte Hydroxyde.** (J. Indian Inst. Sci. **21** A, 237, 1938.)

Die Adsorptionsisothermen an Holzkohle passen sich der allgemeinen logarithmischen Formel an, nicht aber die an SiO_2 und die Hydroxyde des Al, Fe und Ni. Das kommt daher, daß die Gelatine eine Erhöhung des Dispersitätsgrades der Hydroxyde und damit eine Vergrößerung der adsorbierenden Oberfläche bewirkt. Bei Anwesenheit ungenügender Gelatinemengen kann es dazu kommen, daß nicht mehr genügend freie Gelatine vorhanden ist, um weitere Peptisation herbeizuführen. Dann kommt es zu einem vorgetäuschten Gleichgewicht. R. E. Lg.

Farwell, H. W.-New York, **Doppelbrechung in kolloiden Lösungen.** (J. Appl. Phys. **8**, 416, 1937.)

Verf. berichtet kurz über zwei Versuchsanordnungen zur qualitativen Demonstration von Strömungsdoppelbrechung. 1. Ein V_2O_5-Sol wird durch einen schmalen Spalt mittels Druckluft ausgepreßt und strömt zwischen zwei gekreuzte Polaroidplatten einer optischen Anordnung hindurch. 2. Ein rechteckiger Glastrog mit V_2O_5-Sol wird zwischen gekreuzte Polaroidplatten angeordnet. Er zeigt schon durch thermische Konvektionsströmungen schlierige Doppelbrechung. H. Schfr.

Krishnan, R. S.-Bangalore, **Dispersion der Depolarisation des Streulichtes bei Kolloiden, I.** (Proc. Ind. Acad. Sci. **5**, 94, 1937.)

Das Problem der Lichtstreuung an kugeligen leitenden Teilchen ist von Mie auf der Grundlage der elektromagnetischen Lichttheorie theoretisch behandelt worden und gibt z. B. die Eigenschaften der Goldsole (Teilchengröße und Farbe) in weitem Umfange richtig wieder. Unstimmigkeiten bezüglich des Polarisationsgrades des Streulichtes sind von anderen Autoren (Steubing, Gans u. a.) durch weitere Untersuchungen (z. B. durch Untersuchung des Verhaltens ellipsoidförmiger Teilchen) geklärt worden. Besondere Bedeutung kommt für diese Zusammenhänge der Untersuchung der Dispersion der Depolarisation des Tyndall-Lichtes zu. Verf. beschreibt eine für diesbezügliche Messungen geeignete Apparatur und legt in ausführlichem Tabellen- und Kurvenmaterial die Meßergebnisse, gewonnen an verschiedenen Goldsolen im Wellenbereich von 2500 bis 7000 ÅE. vor. Danach ist die optische Anisotropie der Goldteilchen wellenlängenabhängig und wird am größten im Bereich des Absorptionsmaximums. Die Auswertung der Messungen im Sinne der Theorie von Gans ergibt eine ellipsoidförmige Teilchengestalt mit einem Achsenverhältnis von 0,75. H. Schfr.

Okaya, T., Osaka. **Rhythmische Fällung im elektrischen Feld.** (Proc. physic.-math. Soc. Japan **19**, 657, 1937.)

Läßt man die rhythmische Fällung von Silberchromat nach Liesegang in einer senkrechten Glasröhre zustandekommen, so ergeben sich an Stelle der Ringe horizontale Schichten regelmäßigen Abstandes voneinander. Verf. stellt sich die Aufgabe, den Einfluß eines eine solche Röhre während der Fällung durchsetzenden schwachen elektrischen Stromes zu untersuchen. Dazu wird eine genaue, sehr ausführliche vorgelegte Analyse der räumlichen und zeitlichen Bedingungen der normalen Fällung ohne Stromdurchgang durchgeführt. Sie führt auf eine mathematische Formel für das Bildungsgesetz der Schichten. Der Stromdurchgang erweist sich, mathematisch ausgedrückt, nur von Einfluß auf die konstanten Koeffizienten dieser Gleichung, d. h. ohne daß das äußere Bild der Erscheinung eine augenfällige Änderung erfährt, wird durch den Stromdurchgang lediglich die Schichtenlage und der zeitliche Ablauf verändert H. Schfr.

Kussew, K. F., **Die röntgenographische Untersuchung aliphatischer Säuren.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 611, 1937.)

Verf. konstruiert eine Röntgenkammer nach der Art von Zeeman-Bohlin, wobei eine Reihe konstruktiver Veränderungen vorgenommen werden. Die Kammer kann auf 60° erhitzt und die Entfernung bis zum Präparat 10—15 mm vergrößert werden. Es kann eine Fläche von 200 mm² des zu untersuchenden Präparates bestrahlt werden. Die Röntgendiagramme von Stearin und Eloidinsäure zeigten, daß Linien, welche bei Verwendung der gewöhnlichen Debye-Kammer zusammenfielen, in der neuen Kammer um 2 mm auseinanderstanden. H.

Krishnan, R. S.-Bangalore, **Reziprozitätsgesetz in der Kolloid-Optik.** (Proc. Ind. Acad. Sci. **7**, 91, 1938.)

Verf. untersucht den Polarisationszustand des Streulichtes bei Graphitsolen zur Prüfung des Reziprozitätsgesetzes bei Orientierung der Teilchen. Als richtende Kraft werden Magnetfelder benutzt. Das Reziprozitätsgesetz erweist sich nur als bestehen bleibend im Falle eines auf den Richtungen des einfallenden und des gestreuten Strahles senkrecht stehenden Magnetfeldes. Dies ist in Einklang mit der Erwartung, da nur in diesem Falle die Lichtausbreitung in einer von der Orientierung nicht betroffenen Ebene verläuft. H. Schfr.

Krishnan, R. S.-Bangalore, **Studien zur Lichtstreuung in Emulsionen.** (Proc. Ind. Acad. Sci. **7**, 98, 1938.)

Verf. berichtet über Messungen des Polarisationszustandes des Streulichtes in einfachen Öl-in-Wasser-Emulsionen. In solchen Systemen sind die Ölteilchen kugelförmig und isotrop, es müßte darum der Depolarisationseffekt des Streulichtes Null sein. Die Messungen aber geben einen von Null verschiedenen Wert sowie eine Dispersion der Depolarisation. Verf. diskutiert als Ursache dafür die Möglichkeiten: 1. Depolarisierte Streuung des Wassers; 2. Schwingende Formänderung der Öltröpfchen durch die Stöße der Brown'schen Bewegung; 3. Depolarisation durch Mehrfachstreuung. Während die beiden ersten Effekte quantitativ bei weitem zu geringfügig sind, scheint die letzte Deutung (Mehrfach- bzw. Zweifachstreuung) zuzutreffen, was auch Beobachtungen an verschiedenen Ansätzen variablen Trübungsgrades noch weiter stützen. H. Schfr.

Peterlin, A., und H. A. Stuart-Berlin, **Zur Theorie der Strömungsdoppelbrechung von Kolloiden und großen Molekülen in Lösung.** (Z. Physik **112**, 1, 1939.)

Nach der klassischen Hydrodynamik tritt in jedem Volumelement einer strömenden Flüssigkeit eine Zug- und Druckkraft unter 45° zur Tangentialrichtung auf. Unter dem Einfluß dieser Kräfte richten sich nichtkugelige Teilchen, z. B. Ellipsoide, mit ihren großen Achsen in die Richtung der Zugkraft; das Medium wird also anisotrop. Bei diesem zunächst sich sehr einfach darbietenden Vorgang tritt allerdings eine ganze Reihe komplizierender Zusatzeffekte auf: die Brown'sche Bewegung wirkt der Orientierung entgegen (dieser Einfluß kann studiert werden durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen), Deformierbarkeit der Teilchen selbst bewirkt zusätzliche Anisotropie, u. a. m. Verf. unterziehen sich der Aufgabe, für den Idealfall starrer Rotationsellipsoide für den ganzen Bereich von der totalen Brown'schen Bewegung bis zur völlig festgehaltenen Orientierung vom Standpunkt der Kontinuumstheorie aus die Strömungsdoppelbrechung streng durchzurechnen. Die Aufgabe wird in ausführlicher mathematischer Darstellung gelöst. Die Theorie ist dabei aus theoretisch-optischen Gründen nur brauchbar für den Größenbereich von 10 bis 1000 ÅE. Verff. diskutieren die Anwendung ihrer Ableitungen zur Bestimmung der Größe, der Form und der optischen Eigenschaften der Teilchen. Für den praktischen Fall bestehen für diese Anwendbarkeit Einschränkungen angesichts der gemachten Annahme starrer Teilchen und angesichts der zahlreichen auftretenden (s. oben) Zusatzeffekte. H. Schfr.

Bruns, B., und O. Zambina, **Über die katalytische Aktivität der Kohle in bezug auf die Bindung von Brom mit Wasserstoff.** (Acta physicochimica URSS. **8**, 787, 1938.)

Die katalytische Aktivität von Zuckerkohle weist bei ca. 80 Proz. Abbrand in bezug auf die Reaktion $H_2 + Br_2$ ein Maximum auf, während die Adsorptionsfähigkeit bei 35 Proz. Abbrand ein Maximum aufweist. Das Sinken der katalytischen Aktivität und der Adsorptionsfähigkeit bei starkem Abbrand ist auf eine Verkleinerung der gesamten Oberfläche durch die Oxydation kleiner Graphitkristalle zu erklären. Die Aktivierungswärme der Reaktion H_2+Br_2 hängt vom Abbrand nicht ab und beträgt für alle untersuchten Kohlenwerte ca. 30000 cal. H.

Bach, Natalie, und A. Gilenen, **Das elektrokinetische Potential an der Phasengrenzfläche Gas—Flüssigkeit. I. Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Gasblasen in Lösungen anorganischer Elektrolyte.** (Acta physicochimica URSS. **9**, 1, 1938.)

Es wird die elektrophotoretische Wanderungsgeschwindigkeit von in wässerigen Lösungen anorganischer Salze aufsteigenden Gasblasen bestimmt. H_2-Blasen sind in Wasser und Lösungen anorganischer Salze negativ geladen. Dies wird durch die stärkere Adsorption negativer Anionen an der Phasengrenzfläche Gas—Flüssigkeit hervorgerufen. Der Einfluß der Salzkonzentration auf ζ ist gering. In $TlCl_4$-Lösungen bestimmter Konzentration wandern die Gasblasen zur Kathode. Dies wird nicht durch eine positive Aufladung der Gasblasen bedingt, sondern durch Flüssigkeitsströmungen. H.

Gilman, A., und Natalie Bach, **Das elektrokinetische Potential an der Phasengrenzfläche Gas—Flüssigkeit. II. Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Gasblasen in Lösungen anorganischer Elektrolyte.** (Acta physicochimica URSS. **9**, 27, 1938.)

Verff. messen die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von H_2-Blasen in Lösungen von Tetrabutylammoniumchlorid und Tetraisoamylammoniumchlorid. Bei einem tetrasubstituierten Ammoniak weisen 3 Alkylgruppen gegen die Phasengrenzfläche Gas—Flüssigkeit, während die 4. Gruppe gegen das Innere der Flüssigkeit gerichtet ist. Verlängert man die Alkylgruppen um ein CH_2, so wird der gleiche Effekt wie durch Verneunfachung der Konzentration erzielt. Bei Konzentrationen der Lösungen $>10^{-6}$ normal sind die Gasblasen positiv geladen. Mit wachsender Konzentration steigt die Größe des elektrokinetischen Potentials ζ. Die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit ist eine lineare Funktion des lg. der Konzentration. — In Na-Palmitat-Lösungen sind die Blasen negativ geladen. H.

Hazel, F.-Madison, **Beweglichkeitsstudien an kolloider Kieselsäure.** (J. physic. Chem. **42**, 409, 1938.)

Verf. berichtet über elektrokinetische Versuche über die Beweglichkeit kolloider Kieselsäure. Die Beweglichkeit wird mit einer Ultramikroskop-Anordnung gemessen. Im Gegensatz zum sonstigen Verhalten zweier entgegengesetzt geladener hydrophober Kolloide bei der Zusammenmischung ergibt sich, daß Zusatz eines hydrophoben Kolloids entgegengesetzter Ladung ohne Einfluß ist auf die Beweglichkeit der Teilchen. H. Schfr.

Lotmar, W.-Bern, **Über den Zusammenhang zwischen Depolarisationsgrad und Teilcheneigenschaften bei der Lichtstreuung in Kolloiden.** (Helv. Chim. Acta **21**, 792, 1938.)

Durchsetzt ein begrenztes Lichtbündel einen durchsichtigen Körper, so ist seine Bahn auch für seitliche Beobachtung sichtbar; die vom Licht getroffenen Teilchen senden Streulicht aus (Tyndallphänomen). Die Erscheinung gilt für Flüssigkeiten und Gase ebenso wie für trübe Medien (Kolloide, Suspensionen). Im Idealfall muß sich das im rechten Winkel abgestreute Licht als linear polarisiert erweisen, wie eine einfache Überlegung der Schwingungsvorgänge ergibt. Das Experiment ergibt jedoch im allgemeinen einen mehr oder minder großen Depolarisationsgrad (Δ) des Streulichts. Als Ursache dafür kommen speziell im Hinblick auf Kolloide in Frage: die streuenden Teilchen sind nicht klein gegen die Lichtwellenlänge; sie streuen nicht unabhängig voneinander (Konzentrationsabhängigkeit); sie sind nicht kugelförmig; sie sind nicht isotrop. Verf. gibt in ausgezeichneter sehr klarer Darstellung einen Überblick über die angedeuteten Gesetzmäßigkeiten und die von den verschiedenen Autoren (Rayleigh, Gans, Raman u. a.) gegebene Theorie der Vorgänge und faßt schließlich die Konsequenzen für die Kolloidik übersichtlich zusammen: ihre wichtigsten sind: 1. Teilchengröße klein gegen die Lichtwellenlänge: Für kugelige und nichtkugelige Teilchen ist Δ praktisch Null. Größere Werte nimmt Δ nur bei innerer Anisotropie der Teilchen an. Großes Δ beweist also nichts für die Form. Δ ist auch von der Größe der Teilchen unabhängig. 2. Teilchengröße vergleichbar mit der Lichtwellenlänge: es ergeben sich verwickeltere Gesetzmäßigkeiten: Δ ist bei isotropen kugeligen Teilchen ein Maß für die Größe der Teilchen. Durch Einstrahlung polarisierten Lichtes kann durch Vergleich des horizontalen und vertikalen Streulichtes auf Abweichung von der Kugelform und der inneren Isotropie geschlossen werden (weitere Einzelheiten siehe Originalarbeit). H. Schfr.

Lotmar, W.-Bern, **Über die Lichtstreuung von Hochmolekularen.** (Helv. Chim. Acta **21**, 813, 1938.)

Verf. berichtet in ausführlicher Darstellung über Messungen des Depolarisationsgrades des Tyndall-Lichtes an einer Anzahl von Eiweißen und Zellulosederivaten. Es werden Schlüsse gezogen auf die Teilchenform und den kolloiden Zustand (Hydratation). Eingehende Beschreibung der Apparatur und Kritik ihrer Fehlerquellen. Einige Ergebnisse: Für Nitrozelluloselösungen ergibt sich eine kleinere Teilchenlänge als der Länge des Moleküls entspricht. Zur Deutung wird die Beweglichkeit des Moleküls herangezogen (geschlängelte Form mit verkürzter optisch-effektiver Länge). Für Kasein ist zu berücksichtigen, daß die bei Salzzusatz zu konstatierende Abnahme des Depolarisationsgrades außer durch Dehydratation auch durch Aggregation der Teilchen erklärbar ist (bezüglich zahlreicher weiterer Einzelheiten siehe Originalarbeit). H. Schfr.

Taylor, N. W., und W. Rast, **Die Diffusion von Helium und Wasserstoff durch chemisch widerstandsfähiges Pyrexglas.** (J. chem. Physic **6**, 612, 1938.)

Helium diffundiert 45mal rascher als der in molekularer Form durchtretende Wasserstoff. Bei letzterem handelt es sich um eine Diffusion mit chemischem Umsatz, und zwar mit dem in Glas enthaltenen Sauerstoff. R. E. Lg.

Culbertson, J. L., und M. K. Weber, **Die Dichte von pulverisierten Stoffen, II.** (J. Amer. chem. Soc. **60**, 2695, 1938.)

Die scheinbare Dichte von Kohle- und Silikagel-Pulver ist höher bei der Bestimmung in polaren Flüssigkeiten (besonders wenn eine hohe Kompressibilität der Flüssigkeit hinzukommt) wie bei nichtpolaren.

Mit zunehmender Verkleinerung der pulverisierten Quarzteilchen vermindert sich die scheinbare Dichte. Man erhofft Aufschluß hierüber durch Bestimmung der Oberflächenbeschaffenheit der Quarzteilchen. [Tamman hat einmal auf die ins Innere ziehenden Sprünge der Teilchen aufmerksam gemacht, die beim Pulverisieren entstehen. Ref.] R. E. Lg.

Bonet-Maury, P., **Die Zentrifugierung des Poloniums in neutralen Medien, die in der Biologie anwendbar sind.** (J. Chim. physique **35**, 263, 1938.)

Bei Arbeiten über die Wirkung der α-Strahlen des Po auf Bakterien war es notwendig, über den Lösungszustand in den verschiedenen Flüssigkeiten Auskunft zu erhalten. Dazu erwies sich die Zentrifugiermethode von Chamié (1930) als geeignet. Von den biologisch in Betracht kommenden Lösungen war nur NaCl-Lösung geeignet, eine echte Lösung des Poloniumhydroxyds zu geben. Die anderen (auch Glyzerin) geben kolloide Lösungen. R. E. Lg.

Akamatu, H., **Sedimentationsvolumen und Thixotropie.** (Bull. chem. Soc. Japan **13**, 456, 1938.)

In nichtpolarer Flüssigkeit ist das Sedimentationsvolumen eines polaren Pulvers höher als in einer polaren Flüssigkeit. Bei nichtpolarem Pulver (Graphit) besteht diese Beziehung nicht. Zumischung einer kleinen Menge polaren Pulvers vermindert das Sedimentationsvolumen eines nichtpolaren Pulvers in einer nichtpolaren Flüssigkeit erheblich.

Bei hohem Sedimentationsvolumen tritt Thixotropie auf. Pulver von Glas, $CaCO_3$, ZnO, Talkum, die in nichtpolaren Flüssigkeiten wie Benzol, Toluol oder Tetrachlorkohlenstoff thixotrop sind, verlieren diese Eigenschaft bei Zugabe einer sehr geringen Menge eines polaren Stoffes. R. E. Lg.

Tamamushi, B., und V. Sekiguchi, **Das thixotrope und plastische Verhalten von Bariumsulfat-Suspensionen mit Ton.** (Bull. chem. Soc. Japan **13**, 556, 1938.)

Durch Zugabe von Na-Ton werden $BaSO_4$-Suspensionen thixotrop. Außerdem steigt die Plastizität und das Schüttvolumen. R. E. Lg.

Evans und Polanyi, **Bemerkungen zu der Luminiszens des Natriumdampfes in hochverdünnten Flammen.** (Trans. Faraday Soc., Sonderheft Luminescence Nr. **213**, 21, 1939.)

Untersuchung über die Lichterzeugung beim Zusammentreffen von Na- und Cl_2-Dampf in einem Glasrohr. Ein Glasrohr ist eingeschoben, auf dem sich das gebildete NaCl abscheidet. Die Stelle dieser Abscheidung ist verschieden von der Stelle des stärksten Leuchtens. Daraus wird geschlossen, daß die Primärreaktion $Na + Cl_2 = NaCl + Cl$ nicht die Hauptursache des Leuchtens sein kann.

[Voraussetzung wäre, daß sich der Niederschlag, also $(NaCl)_x$ wirklich dort bildet, wo das einfache Molekül NaCl entstand. $(NaCl)_1$ kann aber vorher gewandert sein, wie es auch beim NH_4Cl beim Gegeneinanderdiffundieren von dampfförmigem $NH_4(OH)$

und HCl bekannt ist. Vielleicht findet auch das Vollmer'sche Gleiten auf der Oberfläche statt. Ref.]

[Bei Erhitzung eines durch Bestrahlungen gefärbten NaCl-Kristalls reagiert das kolloide Natrium mit dem Cl_2. Es tritt hierbei Luminiszens ein, die mit derjenigen der Polanyi-Lampe vergleichbar ist. Ref.] R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Sameshima, J., und M. Miyake-Tokio, **Studien zur Schmierfähigkeit der Flüssigkeiten III. Messung der kinetischen Reibungskoeffizienten.** (Bull. chem. Soc. Japan **12**, 96, 1937.)

Als weitere Ergänzung früherer Arbeiten (siehe die beiden vorangehenden Referate) beschreiben Verff. eine Meßapparatur zur Bestimmung des kinetischen Reibungskoeffizienten. Auf dem Zylindermantel einer liegend angeordneten, polierten, rotierenden Stahlwalze liegt eine plan geschliffene Stahlplatte auf. Die Walze taucht unten in die Meßflüssigkeit und überzieht sich so mit einem Film derselben. Die Mitnahmekraft auf die Stahlplatte wird durch einen Wägemechanismus kompensiert. Gemessen wurden eine Reihe von Kohlenwasserstoffen. Die Meßwerte sind in ausführlichen Tabellen wiedergegeben. Sie sind wesentlich kleiner als die statischen Werte. Besondere Schwierigkeiten bereitete die Messung von Wasser, das stark streuende Meßwerte lieferte. Erst nach Anwendung einer besonders entwickelten elektrolytischen Reinigungsmethode verbesserte sich dieser Übelstand etwas. H. Schfr.

Sameshima, J., und Y. Tsubuku-Tokio, **Studien zur Schmierfähigkeit der Flüssigkeiten IV. Messung der statischen Reibungskoeffizienten nach der Neigungsmethode.** (Bull. chem. Soc. Japan **12**, 127, 1937.)

Verff. ergänzen ihre früheren Messungen des statischen Reibungskoeffizienten durch Messungen nach der Neigungsmethode, bei der in bekannter Weise der Neigungswinkel der eben einsetzenden Gleitung bestimmt wird. Die Ergebnisse stehen mit den früher mitgeteilten Werten in guter Übereinstimmung. Zum Schluß skizzieren Verff. kurz eine hypothetische Auffassung der Natur der Reibungskräfte. Danach sollen die langgestreckten Moleküle im Flüssigkeitsfilm ausgerichtet sein und mit ihren schmalen Enden, und zwar jeweils mit der COOH- bzw. der OH-Gruppe an der Grenzfläche des festen Körpers anhaften. In Einklang mit dieser Auffassung steht der Befund, daß die Reibungskraft von der Schichtdicke unabhängig ist, also im wesentlichen direkt in der Berührungszone Film—feste Oberfläche ihren Sitz haben dürfte. H. Schfr.

Fetcher, E. S., R. S. L. Lillie und W. D. Harkins-Chicago, **Eine Methode zur Untersuchung der Elektrostenolyse.** (J. gen. Physicol. **20**, 671, 1937.)

Unter Elektrostenolyse versteht man die Oxydation und Reduktion auf den gegenüberliegenden Oberflächen einer Membran hohen elektrischen Widerstands beim Durchgang eines elektrischen Stromes. Die E. ist besonders wichtig für den Ablauf physikochemischer Vorgänge in der lebenden Zelle. Verff. stellen sich die Aufgabe, mittels einer speziell entwickelten, in der Arbeit genau beschriebenen und abgebildeten Apparatur quantitative Messungen zur E. zu machen. Die Messungen, die alle an Zelluloseazetatmembranen durchgeführt wurden, ergaben z. B. für eine Ferri-Ionen enthaltende Lösung, daß eine Oxydations- bzw. Reduktionswirkung an der Membran erst auftritt bei Feldstärken an der Membran von über 2000 Volt/cm. Die elektrochemischen Äquivalente sind dabei im Verhältnis zu den durchgegangenen Elektrizitätsmengen sehr gering; größenordnungsmäßig etwa 1 zu einigen 1000. H. Schfr.

Haugaard, G., **Mechanismus der Glaselektrode.** (Nature **140**, 66, 1937.)

Neue Glaselektroden werden erst brauchbar, wenn sie eine Zeitlang in Wasser gestanden haben. Es wird hier der Nachweis geführt, daß es sich dabei um einen Austausch von Ca- und Na-Ionen des Glases gegen H-Ionen handelt. Die konvexe und konkave Seite verhält sich dabei verschieden. R. E. Lg.

Buckingham, E., **Die Verwendung von Modellen zur Untersuchung der Strömung in Glaswannen.** (J. Amer. ceram. Soc. **20**, 1, 1937.)

Um nicht bei so hohen Temperaturen arbeiten zu müssen, werden andere Flüssigkeiten gesucht. Er versuchte auch eine feine Verteilung von Luft (oder anderen Gasen) in viskosem Zylinderöl. Die besonderen thermischen Eigenschaften der Glasmasse erschweren aber Vergleiche. R. E. Lg.

Hartley, G. S., und D. F. Runnicles-London, **Die poröse Diaphragmenmethode für Diffusionsgeschwindigkeitsmessungen und die Diffusionsgeschwindigkeit von Kaliumchlorid in Wasser.** (Proc. Roy. Soc. London A **168**, 401, 1938.)

Verff. beschreiben eine Versuchsapparatur mit deren Hilfe sie den Diffusionsanteil reiner Elektrolyte durch poröse Diaphragmen untersuchten. Die Messungen wurden an KCl-Lösungen durchgeführt. Es wird über die erhaltenden Werte der Diffusion von KCl als Funktion der Konzentration berichtet und diese werden erläutert. W. G. Benkendorff.

Peukert, L., und W. W. Schneider, **Methoden zur Prüfung des Benetzungsvermögens von Flüssigkeiten auf der lebenden menschlichen Haut.** (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 288, 1938.)

Photographische Aufnahmen von Schattenrissen des Randwinkels, welchen die Lösungen der Netzmittel Fewa, Praecutan und Igepon T auf der menschlichen Haut bilden. R. E. Lg.

Berliner, E., **Über den Wert von Viskositätsmessungen im Mühlenlaboratorium und deren Ergänzung durch Refraktionsmessungen.** (Allg. dtsch. Mühlen-Ztg. **1938**, Nr. 2.)

Eine Mehlsuspension in Wasser ist ein so kompliziertes Gemisch von grobdispersen Stärkekörnern, gelöster Stärke, Eiweißkörpern verschiedenen Abbaugrades, daß man nach der Summe der Einzelviskositäten nur wenig über die Backkraft aussagen kann.

Deshalb wird die Messung der Viskosität an Mehlfiltraten vorgeschlagen, aus denen die gröberen Teilchen entfernt sind. Dabei ist zu beachten, daß mit steigender Enzymwirkung die Konzentration und damit die Viskosität des Filtrats steigen muß, während anderseits fortschreitende Enzymwirkung eine weitere Verkleinerung der Teilchen und damit Verminderung der Viskosität herbeiführt. Es ist deshalb notwendig, jeweils den Gehalt des Filtrats an Trockensubstanz zu bestimmen. Das geschieht

am einfachsten mit dem Eintauch-Refraktometer von Zeiss. Für die dann folgende Viskosimetrie genügt das wohlfeile Kapillarviskosimeter von Wo. Ostwald. Dividiert man die relative Viskosität des Filtrats durch die lösliche Trockensubstanz, so erhält man die „spezifische Viskosität", welche das Abbaustadium (besonders der Kohlehydrate) kennzeichnet. Die spezifische Viskosität scheint zusammen mit dem Refraktionswert eine recht charakteristische Kennzahl des Mehlfiltrats zu sein. R. E. Lg.

Quinlan, F. B., **Messung der relativen Oberflächenspannung.** (Rev. Sci. Inst. **9**, 140, 1938.)

Messung der Höhe des kapillaren Anstiegs der Flüssigkeit im Raum zwischen zwei Glasplatten, die in bestimmten Abstand gebracht sind. R. E. Lg.

Leue, H.-Düsseldorf, **Zur Methodik chemischer Untersuchungen in der Industrie. Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Seifenprodukten.** (Fette, Seifen **46**, 133, 1939.)

Verf. gibt zunächst einen Überblick über die in der chemischen Industrie angewandten physikalischen und chemischen Methoden zur Bestimmung der Reinheit und der Zusammensetzung von Substanzen und gibt die Anregung, solche zum Teil internen Fabrikmethoden noch mehr als bisher in Fachkreisen bekannt zu geben. Es wird dann eine schnelle und zuverlässige Methode zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes in Seifen beschrieben. Eine abgewogene Seifenmenge wird in einen am Hals graduierten 250 cm^3 Meßkolben eingebracht, in Wasser vollständig gelöst, sodann wird die Fettsäure mit Mineralsäure in Freiheit gesetzt. Der Meßkolben wird in ein Heizbad von 100° C gebracht und soviel heißes Wasser zugesetzt, daß die Fettsäure in den graduierten Kolbenhals hineinsteigt, wo ein Ablesen ermöglicht wird. Aus dem Fettvolumen und dem spezifischen Gewicht kann sodann der Gehalt an Fettsäure bei 100° C leicht errechnet werden. W. G. Benkendorff.

Anonym, **Silber-Trübungs-Test von Papier.** (Paper Trade J. **67**, 111, 1939.)

In gewissen Einschlagpapieren laufen Silberwaren an, weil Verunreinigungen des Papiers zu Ag_2S-Bildung Anlaß geben. Diese örtlichen Verunreinigungen lassen sich feststellen, indem man das mit Wasser gesättigte Papier auf eine polierte Silberplatte bringt und darauf trocknen läßt. R. E. Lg.

Blom, A. V., **Der Alterungsfortschritt von Anstrichfilmen.** (Paint, Oil chem. Rev. **101**, Nr. 5, 9, 1939.)

Um endlich Zahlen hierfür einsetzen zu können, wird die künstliche Alterung (durch monatelangen Einfluß des Wetters) vereinigt mit der Ericksen-Probe: Aufstrich des zu prüfenden Anstrichs auf Eisenplatten bestimmter Dicke. Nach verschiedenen Zeiten werden Stahlkugeln in die Rückseite so tief eingepreßt, bis im Anstrichfilm Sprünge oder ein Abblättern eintritt. R. E. Lg.

Berliner, E., **Einige einfache Winke für die Mehluntersuchung.** (Mühlenlaborat. **9**, Heft 1, 1939.)

Weizenproteine und Roggenschleim werden durch Azeton in so verschiedener Form ausgeflockt, daß sie mikrosopisch leicht unterschieden werden können.

Teile von Aleuronzellen umgeben sich in einem Eisenoxyd-Sol mit konzentrischen Ringen von Eisenoxyd. So läßt sich ein Gehalt an Bohnenmehl in Weizenmehl feststellen. R. E. Lg.

Selbach, H., **Photometrische Untersuchungen zur Liquor-Reaktion von Lehmann-Facius.** (Allg. Z. Psychiatr. Grenzgeb. **111**, 65, 1939.)

Nachdem H. Pfeiffer (1912) festgestellt hatte, daß die Toxizität des Harns bei gewissen destruktiven Gehirnkrankheiten erheblich gesteigert war, arbeitete H. Lehmann-Facius (1936) ein serologisches Verfahren zum Nachweis von Antikörpern im Liquor bei Erkrankungen des schizophrenen Formenkreises aus. Dieses Verfahren wird hier dadurch vervollkommnet, daß (nach Abzentrifugieren der Sedimente) der Grad der Resttrübung photometrisch ausgemessen wird. R. E. Lg.

Borries, V., B. und E. Ruská-Berlin, **Eigenschaften der übermikroskopischen Abbildung.** (Naturwiss. **27**, 281, 1939.)

Ruska, H.-Berlin, **Übermikroskopische Untersuchungstechnik.** (Naturwiss. **27**, 287, 1939.)

Kausche, G. A., E. Pfankuch und H. Ruska, **Die Sichtbarmachung von pflanzlichem Virus im Übermikroskop.** (Naturwiss. **27**, 292, 1939.)

Die drei Arbeiten geben einen knappen klaren Überblick über die physikalische Wirkungsweise und die optische Leistung des Übermikroskops, über die präparative Technik des Übermikroskopierens und über einige wichtige Ergebnisse aus der Virusforschung. In ihrer Kombination vermitteln sie so eine lückenlose Information über das Gesamtgebiet. Der Inhalt im einzelnen: Die 1. Arbeit: die optischen Eigenschaften des Übermikroskops werden, stets in Parallele mit dem Lichtmikroskop, betrachtet. Die andersartigen Aperturwerte (Apertur des abbildenden Bündels beim ÜM. rund $^1/_{1000}$) ergeben beim ÜM. eine 1000mal (!) größere Tiefenschärfe als beim LM., wobei diese hohen Werte auch noch bei den stärksten Vergrößerungen (1:25000) erhalten bleiben. Bezüglich des Kontrastes und der Konturendarstellung ergeben sich verwickelte, den optischen Verhältnissen völlig unähnliche Gesetzmäßigkeiten. Unter anderem ergibt sich die Möglichkeit der Dickenmessung des Objektes. Aufladung und Wärmeaufnahme des Objektes durch den abbildenden Elektronenstrahl lassen sich bei dünnen Objekten leicht beherrschen; bei dickeren können beträchtliche Erwärmungen auftreten (z. B. Schmelzen von Silberdrähten). Die 2. Arbeit: Das hohe Absorptionsvermögen der Materie für Elektronen verlangt für das ÜM. eine grundsätzlich andere Technik der Objektvorbereitung. Der Objektträger darf nur eine Dicke kolloider Dimension aufweisen (Film). Verf. beschreibt ausführlich das Verfahren der Trägerfilmherstellung: Durch Aufbringen eines Tropfens Zaponlack auf Wasser entsteht nach dem Verdunsten des Amylazetats eine weniger als 10 $m\mu$ dicke Kollodiumhaut. Sie wird durch Tauchmethodik auf den Objektträger gebracht, auf das Häutchen wird ein Tropfen der Objektaufschwemmung (Wasser oder flüchtig-organisches Lösungsmittel) gegeben. Nach Eintrocknung kann der Objektträger eingeschleust werden in die Vakuumkammer des ÜM. Die 3. Arbeit: Ausführliches Bildmaterial über die übermikroskopische Sichtbarmachung von Tabakmosaikvirus wird vorgelegt. Durch Ansetzen hochverdünnter Ausgangssole gelingt die Darstellung einzelner isolierter Viruselemente. Sie erweisen sich als Stäbchen von 300 $m\mu$ Länge und 15 $m\mu$ Durchmesser. Verff. halten diese Gebilde für die letzten Viruseinheiten, also die Virusmoleküle. Verff. vergleichen ihre Ergebnisse mit denen der

Ultrazentrifugierung (Wyckoff) und der Röntgenstrukturanalyse und finden Übereinstimmung.
H. Schfr.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Dobrowidow, A. N., und W. I. Strokopytow, **Zur Frage der Darstellung von Einkristallen.** (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **7**, 2208, 1937.)

Um das bei der gebräuchlichen Methode zur Darstellung von Einkristallen erforderliche Zerschlagen zu vermeiden, stellen Verff. eine aus zwei zusammengeschraubten Teilen bestehende Form aus Stahl oder Gußeisen her. Mit dieser Form wurden Einkristalle von Sn, Zn, Cd und Al hergestellt. H.

Bernard, R., **Das Vorhandensein von Natrium in der Atmosphäre auf Grund von interferometrischen Untersuchungen der D-Linie im Abend- und Nachthimmellicht.** (Z. Physik **110**, 291, 1938.)

Nachweis des Vorhandenseins von metallischem Na in einer Atmosphärenschicht in etwa 60 km Höhe. Das Fehlen in noch höheren Schichten macht kosmischen Ursprung unwahrscheinlich. Wahrscheinlich stammt es aus dem NaCl von Meerwassertröpfchen oder von Vulkanstaub. Da der Luftdruck dort noch 0,1 mm ist, werden besondere Eigenschaften der Atmosphäre dort vermutet. [Handelt es sich vielleicht um Na, das durch die UV-Strahlung innerhalb von Steinsalzstaub gebildet worden ist? Dann würde sich die Resistenz des Na erklären. Ref.] R. E. Lg.

Futujami, T., **Über die Thermoluminiszenz von röntgenbestrahltem Quarz.** (Proc. phys.-math. Soc. Japan III **20**, 458, 1938.)

Der durch Röntgenbestrahlung rauchig gewordene Quarz zeigt Lichtabsorption im Infrarot, Sichtbarem und Ultraviolett mit zwei Höhen bei 390 und 302 mμ. Das Spektrum der bei der Erhitzung auftretenden Thermoluminiszenz reicht von 610 bis 385 mμ mit einem Höhepunkt bei 469 mμ. [Besteht eine Beziehung zur möglichen Wiederbildung von SiO_2 aus O_2 und kolloidem Si? Ref.] R. E. Lg.

Endell, K., **Probleme der modernen Tonforschung.** (Ber. Dtsch. keram. Ges. **19**, 328, 1938.)

Die Aufmerksamkeit war bisher hauptsächlich gerichtet auf die kristallisierten Tonmineralien. Ebenso wichtig sind aber anorganische oder organische Kolloidkomplexe, die amorph sind und sich der Röntgenanalyse entziehen. „Die Tonsubstanz des Bodens ist" (nach P. Vageler) „eine Mischung ampholytischer amorpher Komplexe mit einer Anzahl wohl definierter Tonmineralien." S. Mattson (1938) weist auf die Umhüllung der kristallinen Anteile mit Oxyden des Al, Fe, S und Humus hin. Die hydrolytisch zersetzte Oberfläche der Minerale hat eine andere Zusammensetzung als das Innere. Austauschreaktionen mit den Bodenelektrolyten bringen eine äußerst verwickelte Zusammensetzung. Der Kristall bekommt eine eigene Pedosphäre.

Die leimende oder verfestigende Wirkung organischer Kolloide (oder der Endell'schen Tonsuspension) setzt immer die Mitwirkung molekularer Kräfte voraus. Das Wasser bewirkt durch seine kapillaren Kräfte ein Sichnähern der Teilchen. Es ist gleichgültig, ob es dann verdunstet, in das Gitter aufgenommen oder in ein festwerdendes Gel absorbiert wird. Die Menge des aufgenommenen Wassers ist bei den verschiedenen Tonsubstanzen außerordentlich verschieden. Beim Natrium-Bentonit erreicht sie den Höhepunkt von 700 Proz. Deshalb hat dieser schon bei 1 bis 3 Proz. Zugabe ein Einbindungsvermögen, das nur von einigen organischen Kolloiden übertroffen wird. Er gibt auch feuerfesten Mörteln sehr große Festigkeit.
R. E. Lg.

Katsurai, T., **Untersuchungen über die Fällung von Hydroxyden und über einige ähnliche Erscheinungen.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res., Tokyo **35**, 191, 1939.)

Bisher sind die Kolloidstudien über die Bildung der Metallhydroxyde fast immer bei Temperaturen unter 100° C angestellt worden. Die im Autoklaven angestellten Versuche sind mineralogisch bedeutungsvoll. Debye-Scherrer-Aufnahmen ergeben, daß das so hydrolysierte $FeCl_3$ bei der Dehydratation bei 150° Hämatit gibt. Der durch Zugabe von Alkali zu einem Gemisch von Fe···- und Fe··-Salzen entstandene Niederschlag geht in Magnetit über. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Chambers, R., und H. P. Hall, **Eisbildung im Protoplasma.** (Proc. Roy. Soc. Ser. B **110**, 336, 1932.)

Die Sartoriusmuskelzellen des Frosches bleiben bei der Unterkühlung in flüssigem Paraffin von — 15° lebend. Gewöhnlich tritt in ihnen keine Bildung von Eiskristallen ein, wenn solche auch außen vorhanden sind. Bringt man mit dem Mikromanipulator Eiskriställchen in die Zellen oder zerstört man die Membran so weit, daß Eiskristalle von außen mit dem Innern in Berührung kommen, so kristallisiert das Wasser des Protoplasmas.

Amöben vertragen — 5°. Die Zellen der Zwiebelknollenepidermis erleidet bis zu — 10° eine reversible Gefrierplasmolyse. Gewöhnlich bilden sich keine Eiskristalle in der Vakuole.

Bei den Muskelzellen, welche durch destilliertes Wasser abgetötet worden waren, kann man mit der Unterkühlung nicht ganz so weit gehen wie bei lebenden Zellen. R. E. Lg.

Kylin, H.-Lund, **Über die Konzentration der Wasserstoffionen in den Zellen einiger Meeresalgen.** (Planta **27**, 645, 1937.)

Die Extrakte mariner Grün-, Braun- und Rotalgen ergeben meist eine Reaktion zwischen p_H 4 und 7 (nur *Desmarestia viridis* 1,8); ebenso verhalten sich Haarblätter und kleine Thalluszellen von Rhodomelazeen (nur Haarzellen von *Ceramium rubrum* alkalisch). Die Blasenzellen von *Bonnemaisonia asparagoides* sind sauer, die von *Antithamnion plumosa* alkalisch. —r.

Przyłęcki, St. J., **Über Verbindungen zwischen Proteinen und anderen biologischen Komponenten.** (Roczniki Chemii **18**, 743, 1938.)

Verf. teilt in Anschluß an eine eigene Einteilung der Reaktionen zwischen den Proteinen und den anderen lebenden biologischen Komponenten über einige Symplex-Typen im lebenden Organismus mit. Es werden Symplexe vom Typus der Salze, Koordinations-Symplexe und solche, welche durch einfache Adhäsion von apolaren Gruppen entstehen, besprochen und analysiert. Verf. diskutiert am Ende über die Eigenschaften der einzelnen Verbindungstypen.
R. S.

Solandt, D. Y., **Heparin und Thrombose der Koronararterien bei Versuchstieren.** (Lanzet **1938**, 16. Juli, 130.)

Die 1937 festgestellte Verhinderung der Thrombusbildung durch größere Gaben von hochgereinigtem Heparin gilt auch für die Thrombusbildung in Koronararterien. R. E. Lg.

Osterhout, W. J. V., und S. E. Hill, **Berechnungen von bioelektrischen Potentialen. IV.** (J. gen. Physiol. **22**, 139, 1938.)

Ersatz von NaCl in der Nitella durch KCl ändert die Potentialdifferenz in negativem Sinne. Durch Zugabe von $CaCl_2$ wird diese K-Wirkung vermindert. Vielleicht wird durch Ca die Löslichkeit eines organischen Stoffes vermindert, welcher die Zelle für K sensibilisiert. R. E. Lg.

Jacques, A. G., **Die Kinetik der Penetration. XV.** (J. gen. Physiol. **22**, 147, 1938.)

Wird eine Kapillare in eine Valonia-Zelle eingestochen, so daß der Zellsaft sich darin bewegen kann, so fällt das große Hemmnis weg, welches die geschlossene Zellulosewand dem Eindringen des Wassers usw. setzt. Der Austausch ist also leichter zu untersuchen.

Bei geschlossener Membran bewirkt ein gesteigerter Elektrolytgehalt im Innern eine zeitliche teilweise Entquellung der Proteine. Diese können erst wieder Wasser aufnehmen, wenn die Zellwand sich durch Wachstum erweitert hat. Die Entquellung der Proteine vermindert die Permeabilität. R. E. Lg.

Tatum, E. L., und G. W. Beadle, **Entwicklung der Augenfarbe bei Drosophila. Einige Eigenschaften des Hormonanteils.** (J. gen. Physiol. **22**, 239, 1938.)

Beitrag zu der von Kühn (1937) gefundenen Tatsache, daß für diese Färbung nicht allein ein Gen verantwortlich ist, sondern auch ein hormonähnlicher Stoff, der nach Injektion oder Verfütterung wirkt. Er ist diffusibel, ein Ampholyt vom Molekulargewicht zwischen 400 und 600 und zeigt wesentliche Unterschiede von Aminosäuren. R. E. Lg.

Aten jun., A. H. W., und G. Hevesy, **Diffusion von Phosphationen in Blutzellen.** (Nature [London] **142**, 871, 1938.)

Mit radioaktiv gemachtem Natriumphosphat kann dessen rasches Eindringen aus dem Plasma in die Erythrozyten nachgewiesen werden. Dort werden sie verestert. Gleichzeitig findet Abbau von nichtradioaktiven Estern statt.

[Diese Beobachtungen könnten auch zum Verständnis des Verhaltens des Ca und P im Blut und schließlich zu deren Beziehung zu der Knochenbildung beitragen, wie sie der Berichterstatter Dtsch. Zahn-, Mund-, Kieferheilk. **3**, 803 (1936) zu ergründen versuchte. — Allerdings könnte gegen das Untersuchungsverfahren der allgemeine Einspruch erhoben werden, daß bei der Einsetzung der Partialdrucke der des radioaktiven P ein anderer sein kann als der des gewöhnlichen P. Das könnte das Einwandern des ersteren bei gleichzeitiger Auswanderung des letzteren erklären. Ref.] R. E. Lg.

Braun, H., **Über das Zonenphänomen bei Bakterien. Abhängigkeit des Sauerstoffoptimums von der Qualität der Kohlenstoffquelle.** (Istanbul Univ. Fen Fakült. Mecmuasi **3**, Heft 2, 1938.)

Züchtung von fakultativen Anaerobiern (Coli, Paratyphus B) in Reagensgläsern mit SiO_2-Gallerten, die Laktat oder andere Kohlenstoffquellen in wechselnder Menge enthalten. Für die Deutung der Orte des Bakterienwachstums sind die Diffusionen des Sauerstoffs und der C-Quelle und der Verbrauch der beiden bedeutsam. Das Verhalten des Sauerstoffs wird durch Modellversuche mit Leukomethylenblau beleuchtet. Ganz lassen sich allerdings die hieran gewonnenen Erfahrungen nicht auf die Bakterienkulturen übertragen, da auch der durch Oxydation entstandene blaue Farbstoff durch Diffusion seinen Platz wechselt. R. E. Lg.

Cunningham, R. N., und B. A. Peters, **Chemische Natur der ultramikroskopischen Teilchen des Serums.** Biochemical J. **32**, 1482, 1938.)

Bestätigung der Anwesenheit der von Mc Donagh 1927 gefundenen Teilchen mit Brown'scher Bewegung. Nach der Form lassen sich drei Arten unterscheiden. Eine besteht aus Protein, wie es Mc Donagh vermutet, Peters 1936 wegen des zu ungünstigen Brechungsverhältnisses zuerst angezweifelt hatte. Eine andere Art besteht aus Neutralfett. R. E. Lg.

Stary, Zd., und R. Richter, **Das Leukokeratin und die Chromoproteide des Menschenhaares.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **253**, 159, 1938.)

Nachweis von drei chemisch verschiedenen Keratinen in den verschieden gefärbten Menschenhaaren. [Handelt es sich bei dem, von Kallius u. a. studierten Ringelhaar, bei dem im einzelnen Haar kleine verschieden gefärbte Zonen regelmäßig miteinander abwechseln, um eine periodische Fällung von zweien dieser Keratine?] R. E. Lg.

Singer, M., **Kolloidchemische Betrachtungen zur Struktur der Ölsaaten.** (Seifensieder-Ztg. **65**, Nr. 44, 1938.)

Während der Wachstumszeit wird nach dem Schrifttum eine sehr feinverteilte Emulsion von Öl im Wasser des (Schutzkolloide enthaltenden) Protoplasmas angenommen. Das Starrerwerden bei der Reife wird als Koagulation oder Hydrogelbildung bezeichnet. [Die jetzt vorhandene Wasserverminderung kann aber auch zu einem Umschlag, also einer Emulsion von Wasser in Öl führen. Ref.] R. E. Lg.

Wilbrandt, W., **Die Permeabilität der roten Blutkörperchen für einfache Zucker.** (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **241**, 301, 1938.)

Die 289 beschriebenen optischen Verfahren werden angewandt. Fruktose und Sorbose, die in die Blutkörperchen des Menschen am langsamsten eindringen, sind beim Hunde die einzigen, die überhaupt merkbar eindringen. Auch sonst zeigen sich manche Überraschungen.

Im Gegensatz zum Verhalten bei der Darmresorption wird die Selektivität bei den Erythrozyten nicht aufgehoben. Diese Selektivitäten sind also verschiedener Art. R. E. Lg.

Weier, E., **Die Struktur des Chloroplasten.** (Botan. Rev. **4**, 497, 1938.)

In einem homogenen farblosen Stroma liegen chlorophyllhaltige Zytoplasmaanteile. Eine Membran um die Chloroplasten ist wahrscheinlich. Die mehrfach umstrittene Frage nach „lebenden Kristallen" in den Chloroplasten bekommt neue Bedeutung nach der Entdeckung der kristallinen Virusarten. Es werden jetzt endlich Stützen für die von A. F. W. Schimper (1883) vorgetragene Theorie gebracht, daß wie beim Kern Vorstufen der Chloroplasten schon im Ei vorhanden sind und daß auch hier Vermehrung durch Teilung stattfinde. R. E. Lg.

Janke, A.-Wien, **Über die Einwirkung von Radon sowie von Gasteiner Thermalwasser auf Mikroorganismen.** (Zbl. Bakter. II **98**, 97, 1938.)

Es wird die Zellsprossung, besonders durch den Radongehalt, stimuliert, gleichzeitig aber die alkoholische Gärung gehemmt (Grund: Förderung der Oxydationsprozesse). —r.

Gäumann, E.-Zürich, und O. Jaag, **Untersuchungen über die stomatäre Transpiration I.** (Ber. Schweiz. bot. Ges. **48**, 45, 1938.)

Einfluß des Lichtes von Natriumdampflampen und des Sättigungsdefizits auf Verdunstung von Quercus robur in unbewegter Luft bei konstant 30°: bei Lichtmengen bis 1 cal/cm²/h ruft der geringe physiologische Dampfüberdruck des Blattinnern eine schwache Verdunstungsübersteigerung hervor, bei Lichtmengensteigerung bis zu voller Leistungsfähigkeit der Spaltöffnungen (5 cal) folgt die Kurve näherungsweise dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz, bei weiterer Steigerung (bis 13,5 cal) entsteht eine schwache Depression der Kurve; der Einfluß des Sättigungsdefizits äußert sich schon bei verschiedenen Pflanzenexemplaren ungleich. — Es wird geschlossen, daß im Dunkeln und bei diffusem Licht in der Atemhöhle ein Dampfüberdruck von der Größe der Gleitungsreibung der Spaltöffnungswände entsteht, so daß die Verdunstung auch bei Nebel nicht aufhört. —r.

Merkt, P. C., **Zur Kenntnis des Grenzplasmolysewertes einiger Koniferennadeln.** (Diss., Freiburg i. Schweiz. 1938.)

In ausgewachsenen Nadeln schwankt die Saugkraft bei Grenzplasmolyse (50 Proz. der Zellen plasmolysiert) in Palisaden von *Picea* zwischen 22,9 und 55,4; *Pinus* 19,8—47,1; *Taxus* 19,5—41,5 (Schwammparenchym 18,7—34,1) at. Die Werte sind nicht nur abhängig vom Sättigungsdefizit der Luft (tägliche Schwankungen), Zuckergehalt der Nadeln (Jahresschwankungen), von Temperatur und Niederschlägen, sondern sie nehmen auch in der Längsrichtung der Nadeln spitzenwärts zu. —r.

Mischusskin, Je. N., und O. P. Podjapolskaja, **Die Bildung von humusähnlichen Verbindungen bei der Autolyse.** (Microbiol. [russ.: Mikrobiologija] **7**, 198, 1938.)

Bei Roggen- und Weizenkorn, welche längere Zeit bei 30—40° aufbewahrt werden, kann die Bildung von humusähnlichen Substanzen beobachtet werden. Belüftung, Temperatursteigerung bis zu 70° beschleunigen den Prozeß. Die aus dem Korn dargestellte Huminsäure enthält 2—3 Proz. Stickstoff. H.

Drosdow, N. S., **Zur Frage der Natur der Wärmedenaturation der Eiweiße.** (Biochem. J. [russ. Biochemitschnii Shurnal] **12**, 435, 1938.)

Bei der thermischen Denaturation von nativen Muskelproteinen nimmt der durch Wasser und $MgSO_4$-Lösung extrahierbare N, der Eiweiß-N, und der Ammoniak N ab, während der Rest N und der Ammoniak N der wässerigen Lösung und der Salzlösung zunimmt. Daraus ist zu schließen, daß die Wärmedenaturation von einer Spaltung des Eiweißmoleküls begleitet ist, die mit einer Verminderung der Löslichkeit und Koagulation des Eiweiß parallel geht. Die bei der Denaturation vor sich gehenden Prozesse können nicht einfach auf Zyklisation oder hydrolytische Reaktionen zurückgeführt werden. Der Denaturation liegen wahrscheinlich diese beiden und andere Prozesse zugrunde. H.

Nassonov, D. N., und W. J. Alexandrov, **Der Mechanismus der toxischen Wirkung von Stoffen auf das Protoplasma. A. Die Adsorptionsverdrängung und die Giftigkeit der Stoffe.** (Ann. de Physiol. **14**, 816, 1938.) — **B. Die Veränderung der adsorptiven Eigenschaften der lebenden Substanz in den dem Tode nahen Zuständen (Die Paranekrose).** (Ann. de Physiol. **14**, 864, 1938.)

Verff. untersuchen die Wirkung der verschiedensten Stoffe auf die Adsorption von Farbstoffen an durch Alkohol abgetötete Froschmuskeln. Die experimentell gefundenen Kurven der Abhängigkeit der Adsorptionsverdrängung von der Konzentration entsprechen weitgehend der von den Verff. leicht modifizierten Langmuir'schen Gleichung. Zwischen der Giftigkeit der untersuchten Körper und der von ihnen ausgeübten Adsorptionsverdrängung besteht eine deutliche Beziehung: die in vivo toxische Konzentration vermindert die Farbstoffadsorption an den abgetöteten Muskel um etwa 6 Proz. Diese Regel gilt nicht nur für die typischen Narkotika, sondern auch für zahlreiche Alkaloide und oberflächeninaktive, lipoidunlösliche Stoffe wie Zucker, Glyzerin und Harnstoff. Starke Elektrolyte gehorchen ihr hingegen nicht. Unter dem Einfluß der verschiedensten Faktoren, wie Temperaturerhöhung, Erstickung, mechanischen Verletzungen, Ermüdung usw. tritt in der Zelle ein stets gleicher Komplex von zunächst reversiblen, dann aber irreversiblen Veränderungen auf, dessen reversibles Stadium von den Verff. „Paranekrose" benannt wird und durch Verminderung der Dispersion der Plasmakolloide und Steigerung der Adsorption von Vitalfarbstoffen gekennzeichnet ist. Es handelt sich nicht um Permeabilitätsänderungen der Grenzmembranen, sondern um tiefgreifende Veränderungen der Moleküle der lebenden Substanz. Auch die Narkotika erzeugen in toxischen Dosen eine solche Paranekrose. Die Folge der Adsorptionsveränderung durch die Narkotika sehen Verff. nicht wie Warburg in einer Hemmung der Strukturkatalysen durch Abdrängung der reagierenden Stoffe, sondern in einer unmittelbaren Änderung des Zustandes der Protoplasmamoleküle. P. M.

Hanut, C.-J., **Der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Wirkung der Schlangengifte auf die Blutgerinnung.** (Ann. de Physiol. **14**, 893, 1938.)

Das Altern hat keinen Einfluß auf die blutgerinnungsfördernde Wirkung der Gifte von Cerastes und Vipera aspis, vermindert aber die der Gifte von Bothrops atrox und Crotalus terrificus deutlich. Erhitzen auf 80° schwächt weder die Gerinnungshemmung durch Cobragift noch die Gerinnungsbeschleunigung durch die Gifte von Cerastes, Vipera aspis und Crotalus terrificus ab, wohl aber die Gerinnungsförderung durch Bothropsgift. Talkum und silberhaltige Kieselsäure vermindern die gerinnungsfördernde Wirkung sämtlicher untersuchter Schlangengifte, Kaolin und Bolus alba adsorbieren das gerinnungsbeschleunigende Prinzip der Gifte von Cerastes, Bothrops nummifera und B. atrox, während Holzkohle nur das dieser beiden letzten Gifte adsorbiert. Schütteln mit Kalziumphosphat ist ohne Einfluß auf den gerinnungsfördernden Bestandteil der Gifte von Vipera aspis und von Cerastes, schwächt aber das Gift aller Bothrops-Arten deutlich ab. P. M.

Boutaric, A., und M. Roy, **Untersuchungen über die durch Verdünnung des Serums hervorgerufenen Flockungserscheinungen.** (Arch. Physique biol. **15**, 1, 1938.)

Bei der Verdünnung des Serums mit destilliertem Wasser tritt bekanntlich eine auf der Ausflockung der Globuline beruhende Trübung auf. Bei Verdünnung mit destilliertem Wasser erfährt das Produkt aus dem Verdünnungsgrad und der optischen Dichte, das man den Verff. zufolge als dem mittleren Teilchenvolumen proportional ansehen darf, völlig unregelmäßige Schwankungen. Nimmt man die Verdünnung aber mit wenig konzentrierten, leicht sauren Pufferlösungen vor, so steigt es mit der Verdünnung regelmäßig an und strebt einem praktisch bei hundertfacher Verdünnung erreichten Endwert zu. Periodische Veränderungen, wie sie dabei oft beschrieben worden sind, treten unter diesen Bedingungen nicht auf. Erhitzen auf 55, 48 und selbst auf nur 35° vermindert die Ausflockung der Globuline in den Serumverdünnungen in mit der Erwärmungsdauer zunehmendem Maße. Auch im Laufe der spontanen Alterung nimmt die Ausflockung der Globuline bei Verdünnung ab. P. M.

Sandor, G., und J. Tabone, **Die Anwesenheit instabiler Azetylgruppen in den Eiweißkörpern des Pferdeserums.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 601, 1938.)

Durch Dialyse oder Alkoholfällung gereinigte, durch Alkohol-Äther in der Hitze entfettete Serumeiweißkörper geben bei sehr schonender alkalischer Hydrolyse nicht unbeträchtliche Mengen von Essigsäure ab. Aus keiner der bekannten Aminosäuren wird unter solchen Umständen Essigsäure frei. Es muß sich um etwa 6 bis 8 Azetylgruppen pro Eiweißmolekül handeln, deren biologische Bedeutung infolge ihrer lockeren Bindung nach Ansicht der Verff. vielleicht erheblich ist. P. M.

Doladilhe, M., **Untersuchungen über die irretraktile Gerinnung.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 805, 1938.)

Vermischt man frisches Meerschweinchenblut mit der gleichen Menge Kochsalzlösung und zentrifugiert dann, so tritt die Gerinnung des Plasmas um so später auf, je höher die Konzentration des Kochsalzes im Gemisch ist. Bei 2,5 Proz. Kochsalz kommt die Gerinnung gar nicht mehr zustande. Das bei etwa 1,5 bis 2 Proz. Kochsalz entstehende Gel zieht sich nicht zusammen und preßt kein Serum ab. Trocknet man es im Vakuum und versucht es dann in destilliertem Wasser oder physiologischer Kochsalzlösung wieder zu lösen, so ist der unlösliche Rückstand der Masse des bei gewöhnlicher Gerinnung abgeschiedenen Fibrins erheblich überlegen. Das Alexin geht dabei völlig in Lösung. P. M.

Luyet, B., und G. Thoennes, **Die Wiederbelebung in flüssiger Luft verglaster Muskelfasern.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 1256, 1938.)

Wird ein wässeriges Kolloid plötzlich auf sehr tiefe Temperaturen abgekühlt, so kristallisiert das Wasser nicht aus, sondern das ganze System nimmt eine glasige Beschaffenheit an. Das Protoplasma auf solche Weise „verglaster" Pflanzenzellen wird nicht desorganisiert und behält seine osmotischen Eigenschaften (Luyet und Thoennes, Science **88**, 284, 1938). Das Gleiche gilt auch für tierische Zellen: Taucht man einen feinen Froschmuskelstreifen in flüssige Luft, beläßt ihn dort 5 Stunden lang und bringt ihn dann plötzlich in Ringerlösung von einer Temperatur von 20° über Null, so kann man unter dem Mikroskop feststellen, daß bei elektrischer Reizung die Kontraktion der meisten Fasern beinahe ebenso prompt auftritt wie bei unbehandelten Fasern. P. M.

Zunz, E., und O. Vesselovsky, **Zur Frage der Wirkung der Cholinabkömmlinge auf die Blutgerinnung.** (Arch. int. Pharmacodynam. Therap. **60**, 146, 1938.)

Cholin und die meisten seiner Abkömmlinge verlangsamen, im wesentlichen durch Verzögerung der Thrombinbildung, die Gerinnung des rekalzifierten Oxalatplasmas des Kaninchens in vitro. Nur das Azetyl-β-äthylcholin hemmt in höherer Konzentration die Blutgerinnung völlig, und zwar durch Störung aller drei Phasen. Die hemmende Wirkung der Cholinderivate wird meist durch Einführung einer Azetylgruppe verstärkt, während Methyl- und Azetylgruppen bald verstärkend, bald abschwächend wirken. Intravenöse Einspritzung von Cholin und Cholinderivaten (mit Ausnahme des Homocholins) hat beim Kaninchen keinerlei Wirkung auf die Gerinnung des rekalzifierten Oxalatplasmas. P. M.

Nicloux, M., **Das Gewebswasser. II. Neuer Beitrag zum Studium des an die Eiweißkörper gebundenen Wassers.** (Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 981, 1938.)

Sehr eingehende und umständliche Rekapitulierung der vom Verf. (Bull. Soc. Chim. biol. **16**, 822 1934) stammenden Bestimmungsmethode des an die Gewebseiweißkörper gebundenen, Alkohol nicht lösenden Wassers und der damit erhobenen Resultate. P. M.

Païc, M., und V. Deutsch, **Graphische Abbildungen zur refraktometrischen Bestimmung der Serumeiweißkörper zwischen 15 und 27° C.** (Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 1108, 1938.)

Verff., die früher (C. R. Acad. Sci. **199**, 1306, 1934) eine Gleichung zur Berechnung des Serumeiweißgehalts aus dem Refraktometerwert veröffentlicht haben, geben nun entsprechende graphische Darstellungen, die es ihrer Ansicht nach ermöglichen, den Eiweißgehalt bei einer beliebigen Temperatur zwischen 15 und 27° rasch und genau (?) zu bestimmen. P. M.

Polonovski, M., und A. Lindenberg, **Untersuchungen über die Diffusion organischer Anelektrolyte im Gewebswasser der Fische. I. Die Diffusion einiger Alkohole und Ketone in Abhängigkeit von der Salzkonzentration des Außenmediums.** (Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 1323, 1938.)

Der Verteilungsquotient organischer, mit Wasser mischbarer, wenig fettlöslicher Anelektrolyte einer homologen Reihe zwischen Gewebswasser und Außenmedium ist bei in Süßwasser befindlichen Fischen der Einheit um so näher, je kleiner das Molekulargewicht des betreffenden Körpers ist. Im Meerwasser, wo die Diffusionskräfte zwischen beiden Seiten der Membran im Gleichgewicht sind, wird unabhängig vom Molekulargewicht der diffundierenden Substanz der Verteilungsquotient 1 erreicht. Bei den in Wasser von höherem Salzgehalt lebenden Fischen schließlich reichert sich das Körperwasser über die Konzentration im Außenmedium hinaus mit dem diffusiblen Stoff an, und zwar in mit dessen Molekulargewicht steigendem Maße. Die Verff. erklären ihre Beobachtungen durch die Tatsache, daß der Diffusionskoeffizient unabhängig vom Diffusionspotential mit fallendem Molekulargewicht anwächst. Der Verteilungsquotient der untersuchten Stoffe steht zur Kubikwurzel ihres Molekular-

gewichts in Beziehung; in weniger als das Meerwasser konzentrierten Medien ist die Proportionalität umgekehrt, in stärker konzentrierten Medien hingegen direkt. Ein Körper strebt also einem um so vollkommeneren Diffusionsgleichgewicht zu, je kleiner sein Molekulargewicht ist. [Wie schon kürzlich erwähnt, sind diese Beobachtungen unvereinbar mit der Nicloux'schen Theorie (Bull. Soc. Chim. biol. **16**, 338, 1934; und loc. cit.), der zufolge der Verteilungsquotient des Alkohols zwischen Gewebswasser und Medium ein Maß des an die Eiweißkörper gebundenen Wassers ist; denn bei den in stark salzhaltigem Wasser lebenden Fischen müßte man auf Grund der vorliegenden Untersuchungen für dieses einen negativen Wert einsetzen. Ref.] P. M.

Borriss, H.-Bonn, **Plasmolyseform und Streckungswachstum.** (Jb. wiss. Bot. **86**, 784, 1938.)

Die angenommenen einfachen Beziehungen zwischen Plasmolyseform (resp. Protoplasmaviskosität) und Wachstumsgeschwindigkeit sind nicht verwirklicht. Die Viskosität braucht nicht die Plasmolyseform zu entscheiden (vgl. den vom Zellalter bedingten Wechsel der Zellsaftkonzentration, die Veränderungen des Verhältnisses $\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}$, den ungleichen Zustand der Zellwände usw.). Erfahrungen über die Plasmolyse einer Art mit nur einer Gruppe von Salzen dürfen nicht verallgemeinert werden. Wichtiger als die Konzentration des Plasmolytikums ist der Grad der Hypertonie im Vergleich zur Zelle. Bei Verwendung von Elektrolyten ist deren Einfluß auf das Protoplasma (und dessen Permeabilität) zu berücksichtigen. —r.

Dognon, A., und C. Piffault, **Das Ausbleiben der Hitzedenaturierung der Oberflächenlösungen von Serumalbumin.** (C. R. Acad. Sci. **208**, 654, 1939.)

Die Abnahme der Oberflächenspannung von Serumalbumin-Oberflächenfilmen ist bei steigender Temperatur bis zu 70° (Grenze der Beobachtungen der Verff.) völlig stetig; insbesondere tritt im Gegensatz zu den Beobachtungen an Serumalbuminlösungen zwischen 55 und 60° keine der Denaturierung entsprechende Unstetigkeit auf. Bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzte Filme von Serumalbumin zeigen nach der Abkühlung eine noch größere Abweichung von der Oberflächenspannung des Wassers als zuvor, und ihre Elastizität wird durch diese Behandlung nicht merklich verändert. Diese Unterschiede im physikalischen Zustand der in der Oberfläche und der in der Tiefe gelösten Moleküle sind wahrscheinlich für die Physiologie der Zellgrenzmembranen von größter Bedeutung. P. M.

Martin, L.-A., **Die Adsorption des Virus der infektiösen Anämie der Equiden an Aluminiumhydroxyd.** (C. R. Acad. Sci. **208**, 677, 1939.)

Das Virus der infektiösen Anämie des Esels läßt sich ohne Veränderung seiner Eigenschaften an Aluminiumhydroxyd adsorbieren. P. M.

Putzeys, P., und P. van de Walle, **Der Einfluß der Kalziumionen auf die Elektrophorese des Helix pomatia-Hämozyanins.** (Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 185, 1939.)

Die bei Abwesenheit von Kalziumionen schon bei $p_H = 7{,}1$ eintretende Spaltung des Weinbergschneckenhämozyanins tritt in Anwesenheit geringer Kalziummengen (0,01 m) erst jenseits $p_H = 9$ auf. Unterhalb von $p_H = 4{,}3$ erfolgt sie jedoch ebensowohl in kalziumhaltigen als in kalziumfreien Lösungen. Bei Elektrophorese in Lösungen von gleichem Gesamtionengehalt zeigt das Hämozyanin aber im p_H-Bereich von 3,5 bis 8,1 Wanderungsgeschwindigkeiten, die praktisch von der An- oder Abwesenheit der Kalziumionen unabhängig sind. Die Wirkung des Kalziums auf die Stabilität des Hämozyanins beruht demnach weder auf Bildung einer Verbindung mit dessen Molekülen noch auf einer Änderung ihrer Ladung, sondern muß auf die Veränderung der Gegenionenatmosphäre zurückgeführt werden. P. M.

Atzler, E., **Probleme und Aufgaben der Arbeitsphysiologie.** (Scientia **65**, 194, 1939.)

Der erhöhte SiO_2-Gehalt des Blutes bei Silikose zeigt, daß eingeatmete SiO_2 teilweise in Lösung geht.

Es gibt Menschen, die für Silikose viel weniger empfänglich sind als andere. Das ist auf verschiedene Filterwirkung der Nase zurückzuführen. Während gut filternde Nasen bis zu 70 Proz. eines Staubes von 1 bis 2 μ Korngröße zurückhalten, lassen andere 90 bis 95 Proz. dieses Staubes hindurch. R. E. Lg.

Deutsch, V., **Sedimentationskonstante und Molekulargewicht des Syphilisreagins.** (C. R. Acad. Sci. **208**, 603, 1939.)

Die Ultrazentrifugierung syphilitischer Seren ergibt, daß die Sedimentationskonstante ($36{,}48 \cdot 10^{-13}$) und das Molekulargewicht (1131000) des Syphilisreagins denen der Albumine und der Globuline ganz erheblich überlegen sind. Die Sedimentationsgeschwindigkeiten der Albumine und der Globuline des Syphilitikerserums unterscheiden sich nicht von denen der betreffenden Fraktionen normaler Seren. P. M.

Collander, R.-Helsingfors, und E. Virtanen, **Die Undurchlässigkeit pflanzlicher Protoplasten für Sulfosäurefarbstoffe.** (Protoplasma **31**, 499, 1939.)

Neue Beweise für Ausbleiben der Aufnahme der leicht-diffusiblen Orange G und Zyanol; es wird ausgeschlossen, daß der Farbstoff im Innern in eine farblose Verbindung überführt, daß er von den Zellsaftkolloiden negativ adsorbiert, daß er in dem Zellsaft weniger löslich sein könnte oder ein Donnan-Gleichgewicht das Eintreten von Farbstoffionen verhindert haben möchte. Auch die Nachprüfung der bei genügend saurer Reaktion angeblich vorkommenden Farbstoffaufnahme durch *Aspergilus niger* (E. Bünning, Flora **31**, 87, 1936) wird nach den Versuchen mit Lichtgrün, Säurefuchsin und Orange G (Zitrat- und Phosphatpuffer zwischen p_H 1,9 und 8,5) bei Voraussetzung der Vermeidung von Zellschädigungen bestritten. —r.

Biebl, R.-Wien, **Zur Frage der Salzpermeabilität bei Braunalgen.** (Protoplasma **31**, 518, 1939.)

Zum Unterschied von den durch K. Höfler untersuchten Tiefenalgen können die hier untersuchten Braunalgen der Gezeitenzone in nur wenig über den osmotischen Wert von Seewasser hinausgehenden Lösungen in wenigen Stunden deplasmolysieren, während in höheren Konzentrationen keine Rückdehnung erfolgt; vielleicht hängt das veränderte Verhalten mit den ökologischen Bedingungen des Standortes zusammen. —r.

Bungenberg de Jong, H. G.-Leiden, und J. L. L. F. Hartkamp, **Über die Bildung hyaliner Blasen auf der Oberfläche von Paramaecium caudatum.** (Protoplasma **31**, 550, 1939.)

Die durch die verschiedensten Versuchsbedingungen (Temperatur, elektrisches Feld, verschiedene

Strahlungen, hypotonisches oder sonst verändertes Medium, Mikroanstich usw.) hervorgerufenen Gebilde verhalten sich nach hier mitgeteilten Versuchen über den Einfluß von Alkoholen, Neutralsalzen und der aktuellen Azidität ähnlich wie die gestörte Oberfläche von Phosphatidkoazervaten. Zur Deutung wird angenommen, daß die Zell-„Membran" oder ein Film orientierter Moleküle als Sitz eines ζ-Potentials nur im unverletzten Zustande den elektroendosmotischen Wassertransport richtig lenken kann. Zahlreiche, teilweise mit quantitativen Bestimmungen verbundene Modellversuche stützen die Arbeitshypothese. —r.

Wergin, W.-Dahlem, **Über den Aufbau pflanzlicher Zellwände, V. Untersuchungen über die Baueinheiten mit Hilfe der Quellungsanalyse.** (Protoplasma **32**, 116, 1939.)

Die nach einer neuen Technik geschnittenen und durch Kuoxam-Natronlauge gequollenen Baumwollhaare lassen in sekundären Wandschichten im Hell- und im Dunkelfelde mikroskopisch differenzierte Fibrillen in reihenförmiger Anordnung erkennen, die nach Mikrophotos in UV (λ 275 mμ) $\sim$0,25 . 0,2 μ messen (bei Berechnungen aus Viskositätsmessungen der zerschnittenen Haare in Kuoxam-Natronlauge dagegen $\sim$0,87 μ). — Das Wandschema nach A. Frey-Wyssling (siehe Kolloid-Z. **78**, 122), nach dem lange Zellulosemoleküle sich zu geordneten Gitterbereichen zusammenlegen, wird also nicht gestützt, vielmehr das Backsteinschema nach K. H. Meyer (Kolloid-Z. **53**, 8, 1930) oder W. Seifriz befürwortet; die Micellarpakete (aber von $\sim$0,25 μ Länge!) scheinen wenigstens in der Längsrichtung durch eine leichtquellbare Substanz umhüllt und verkittet zu sein (der Grund für deren Zusammenhalt in Reihen wird weiter erforscht). —r.

Lepeschkin, W. W.-z. Zt. Zagreb, **Über den Einfluß des Wasserverlustes des Protoplasmas auf seine Permeabilität für gelöste Stoffe.** (Protoplasma **32**, 140, 1939.)

Die osmotische Entwässerung des Protoplasmas von Blattgelenkzellen (Phaseolus multiflorus) ist in 6proz. Zuckerlösung nahezu vollendet. Der Grund dafür soll der nichtlösende Raum sein, der auf dem Vorkommen von grob- neben kolloiddispersen Teilchen beruht, die entweder Wasser oder osmotisch aktive Stoffe nicht lösen oder von Wasserhüllen umgeben sind, in denen jene Stoffe weniger als im Intermizellarwasser löslich sind. —r.

Weber, Fr.-Graz, **Zur Doppelbrechung des Cyanophyceen-Chromatoplasmas.** (Protoplasma **32**, 142, 1939.)

In Ergänzung zu W. A. Becker (siehe Kolloid-Z. **83**, 111) wird beschrieben, wie unter Einwirkung von Na-Oleat blaue Körper mit roter Polarisationsfarbe in Oscillatoria anguina und doppelbrechende, schwach grüne Sphärolithe in einer Tolypothrix entstehen. —r.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Regerer, V. H., **Messungen des Ozongehaltes der Luft in Bodennähe.** (Meteorolog. Z. **55**, 459, 1938.)

Ein Teil des aus der Stratosphäre kommenden Staubs wird in Berührung mit Staub- und Dunstteilchen der Troposphäre zerstört. R. E. Lg.

Bloor, W. A., K. L. Goodall und H. W. Webb, **Staubuntersuchung in der keramischen Industrie. I, II, III.** (Trans. Brit. ceram. Soc. **38**, 1, 26 und 66, 1939.)

In einer staubverarbeitenden Fliesenfabrik wurden bis zu 3000 Staubteilchen/cm³ Luft gefunden.

Die für die Silikosefrage wichtige Löslichkeit der SiO_2 ist nicht nur von der Teilchengröße abhängig, sondern auch von der Modifikation. Cristobalit scheint am löslichsten zu sein. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Plakssin, S. N., und M. A. Koshushowa, **Die Änderung des Cosinus des Randwinkels und der Benetzungszeit bei der Elektroamalgamation des Goldes.** (Ann. Sectena Platine Mét. préc. [russ.: Iwestija Sektora Platiny i drugich blagorodnych Metallow] **15**, 101, 1938.)

Amalgamation von reinem Au. Verbindet man das Hg mit dem negativen Pol eines Akkumulators, so erhöht sich der Cosinus des Randwinkels des Hg von 0,906 auf 0,95 bei einer Erhöhung des Potentials von —0,2 auf —2 Volt. Bei weiterer Erhöhung des Potentials auf —6,5 Volt fällt der Randwinkel auf 0,883. Die zur vollständigen Benetzung benötigte Zeit fällt auf die Hälfte, verglichen mit gewöhnlichen Bedingungen. Verbindet man das Hg mit dem positiven Pol des Akkumulators, so behält der Hg-Tropfen seine Form bei und es findet innerhalb 2 Stunden keine Benetzung statt. Einen ähnlichen Einfluß hatte die Spannung auf das Gold verschiedener Erze. Verff. untersuchen weiter, ob das Anlegen einer negativen Spannung bei der Au-Gewinnung nach Amalgamation vom Vorteil ist. Es ergab sich, daß bei einer Spannung von —7 Volt eine bedeutende Steigerung der Amalgamationsgeschwindigkeit eintritt. H.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Foex, M., **Der Einfluß des Härtens auf die Dichte der Bornatriumgläser.** (C. R. Acad. Sci. **208**, 278, 1939.)

Die mit wachsendem Alkaligehalt auftretenden Veränderungen des spezifischen Volumens sind bei gehärteten und gewöhnlichen Gläsern verschieden, was auf Verschiedenheiten der Molekülanordnung hinweist. Vielleicht sind die Borate bei höheren Temperaturen dissoziiert und das Härten läßt in den Bornatriumgläsern einen durch die Anwesenheit dissoziierter Moleküle charakterisierten metastabilen Zustand andauern, der sich bei der Kühlung oder bei langsamem Erkalten zurückbildet. P. M.

d) Photographie.

Nakatogawa, T., und S. Yoshikawa, **Über das Waschen von photographischen Emulsionen.** (J. Soc. chem. Ind. Japan **41**, 219B., 1938.)

Anwesenheit von Salzen des Ca, Mg, Sr, Ba erhöht etwas die Empfindlichkeit. Fe, Cu, Pb, Bi vermindern sie. Al, Cr, Co, Ni, Mn, Zn haben kaum Einfluß. Säuren vermindern Empfindlichkeit und Schleier. Alkalien schaffen stärkeren Schleier und geringe Erhöhung der Empfindlichkeit. R. E. Lg.

Holmes, A., **Verschleierung durch plastische Massen und die Quecksilber-Hypersensibilisierung.** (Brit. J. Photogr. **85**, 320, 1938.)

Nicht der Hg-Dampf brachte die Verschleierung, sondern Gase der plastischen Masse des Behälters. R. E. Lg.

A. K., **Praktische Winke für ungewaschene Chlorsilberemulsionen.** (Photogr. Ind. **37**, 802, 1939.)

Verteilung der Gelatine (auf 20 g $AgNO_3$):

	Weich	Normal	Hart
beim Emulsionsansatz	30	40	50
nach dem Digerieren	20	10	—

KBr-Zusatz erhöht die Lichtempfindlichkeit, vermindert die Kontraste. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Küntzel, A., C. Riess und H. Erdmann, **Das Verhalten von Polywolframatlösungen beim Altern.** (Collegium **1938**, 257.)

Mineralgerber sind die kolloiden Hydroxyde, namentlich die amphoteren. Sie müssen ausschließlich oder (als Zwitterion) teilweise positiv geladen sein. Die negativen Hydroxyde gerben nicht. Dagegen können negative Polysäuren gerben. Dazu gehören die aggregationsfähigen sauren Salze der Wolframsäure. Während die beim Basischmachen von Chromsalzlösungen entstehenden Aggregate nachhydrolysieren, geschieht das bei den Wolframsäureaggregaten nicht. Während die basischen Chromsalze (trotz verschiedener Teilchengröße) immer die chemisch gleiche Aggregationsart bilden, kommt es bei der Wolframsäure je nach den Umständen zum Parawolframat, Metawolframat oder zum Dimetawolframat. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Jermolenko, N. F., und S. A. Lewina, **Das Quellen von Gummi.** (Kautschuk u. Gummi [russ.: Kautschuk i resina] Nr. 5, 16, 1938.)

Verff. untersuchen die Temperaturabhängigkeit der Quellung von vulkanisiertem Kautschuk in binären Lösungsmittelgemischen wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Nitrobenzol, Alkohol und Azeton. In solvatierenden Lösungsmitteln quillt mit steigender Temperatur der Kautschuk stärker. Bei Änderung der Temperatur bilden die Quellungskurven charakteristische Hysteresisschleifen. H.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Grützner, E., **Die Gelatine in der Praxis der Photochemie.** (Gelatine, Leim, Klebst. **7**, 3, 1939.)

Nichts Neues.

Es heißt, bei Gelatine dürfe man nur von Härtung, nicht von Gerbung sprechen. Dabei wird als Beweis für die Reversibilität der Gerbung des Kollagens die mit Alaun angeführt. Bei der Gelatine wird dagegen vom Chromalaun oder Formaldehyd gesprochen. [Dieser Vergleich ist natürlich nicht erlaubt.] R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

de Bruyne, N. A., **Die Quellung des Holzes.** (Aircraft Engin. **11**, 44, 1939.)

Die Quellung des Holzes senkrecht zur Faserachse bringt besonders dann Störungen in Luftfahrzeugen, wenn plötzliche Wechsel in den atmosphärischen Verhältnissen eintreten. Vollkommene Verhinderung der Quellung ist noch nicht möglich, so lange wir nicht ein Mittel haben, welches ähnlich wie der Schwefel in Kautschuk eine Verkittung der Mizellen herbeiführt. Meist genügt aber eine Verminderung der Wasseraufnahmefähigkeit. Dazu hat sich Durchtränkung mit Bakelit bewährt. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Putschkowski, B. S., **Emulgierende Eigenschaften des Sojabohnenlezithins.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 625, 1937.)

Bei der Emulgierung von Sonnenblumenöl mit kleinen Lezithinmengen im Verhältnis zum Öl erhält man eine Emulsion von Wasser in Öl, bei Verwendung großer Lezithinmengen bildet sich eine Emulsion Öl-in-Wasser. Einen großen Einfluß auf die Beständigkeit der Emulsion hat die Temperatur. Bei 0° sind die Emulsionen recht unbeständig, während sie bei 20° beständig sind. Ungereinigtes Lezithin hat bessere emulgierende Eigenschaften als gereinigtes. H.

Warlomow, W., und S. Bodjashina, **Gewinnung von Firnissen aus Lebertran.** (Öl u. Fett [russ.: Masslobvino shirowoje Djelo] **14**, Nr. 3, 28, 1938, W. N. I. I. Sh.)

Behandelt man Lebertran zwecks Darstellung von Firnissen mit überhitztem Wasserdampf bei 270 bis 280° in Gegenwart der Oxyde oder löslichen Salze von Zn, Ba, Ca, Pb, Mn, so findet eine Spaltung der gesättigten Glyzeride bei gleichzeitiger Abdestillation der festen Fettsamen statt, während die stark ungesättigten Glyzeride sich größtenteils polymerisieren und im Apparat zurückbleiben. Verwendet man Bleiglätte oder Pyrolnasit als Katalysator, so kann der Firnis direkt aus dem polymerisierten Fett, nach Abdestillation der festen Fettsäuren durch Auflösen in Spiritus bereitet werden. Die Ausbeute an Firnis beträgt auf Lebertran bezogen 110—120 Proz. (Diese Ausbeute kommt auf Kosten des Lösungsmittels, von dem 30—60 Proz. zugesetzt werden, zustande.) Die beim Abdestillieren von ca. 35 Proz. der Fettsäuren erzeugten Firnisse sind in bezug auf Trocknungsgeschwindigkeit, Härte, Elastizität usw. den aus Leinöl gewonnenen gleichzusetzen und vorzuziehen. H.

m) Nahrungsmittelchemie.

Child, A. M., und P. Paul, **Wirkung des Tauens und Kochens auf gefrorenes Schweine- und Rindfleisch.** (Univ. Minnesota. Agricult. Exper. Station Bull. **125**, 3, 1937.)

Für die Schmackhaftigkeit des bei — 18° C gefrorenen Fleisches ist es gleichgültig, ob es bei 25° C oder auf einem 175° C heißen Rost getaut worden war. Letzteres gibt aber mehr Saft ab. [Wohl Verminderung der Wiederquellung in dem beim Tauen frei gewordenen Wasser. Ref.] — Gefroren gewesenes Fleisch kocht rascher. R. E. Lg.

Kaess, G., **Der Einfluß des Überzuges einer Mineralölemulsion auf die Haltbarkeit von Äpfeln bei der Kühllagerung.** (Z. ges. Kälte-Ind. **45**, 227, 1938.)

Die im Reichsinstitut für Lebensmittelfrischhaltung in Karlsruhe durchgeführten Versuche zeigen eine erhebliche Verminderung des Wasserverlustes durch Austrocknen. Der Überzug (der vor dem Gebrauch abzuwaschen ist) darf aber nicht zu dick sein, da sonst die Nachreifung behindert wird. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Evang, K., **Silikose der Lunge in einer norwegischen Stahlgießerei.** (Nordisk mediz. Tidsskr. **16**, 1085, 1938.)

Sie tritt hauptsächlich bei den Arbeitern auf, welche den Sand zu befördern haben. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Pennycuick, S. W., C. E. Woolcock und R. J. wan, **Die Herstellung von Goldsolen für den Lange-st.** (J. of Path. **46**, 549, 1938.)

Eine schädliche Wirkung der in gewöhnlichem stilliertem Wasser vorhandenen Verunreinigungen nn dann vermieden werden, wenn man ihm vor nleitung der Reduktion eine gewisse Menge Gold-ime zusetzt.

Vor dem Gebrauch sollte auf p_H 6,5 bis 7,25 ein-stellt werden. R. E. Lg.

Lotmar, R., **Untersuchungen über den Eisen-ffwechsel der Insekten, besonders der Honigbienen.** ev. Suisse Zool. **45**, 237, 1938.)

Da das Eisen nicht in gelöster Form vorhanden , sondern ungelöst oder in einer Adsorptionsver-ndung mit einem Eiweißkörper, ist zur Berlinerblau-er Schwefeleisenreaktion Säurebehandlung (HCl) twendig. Falsche Behandlung kann zu einem ffusfärben führen. [Welche Gefahren der Artefakt-dung hierbei vorliegen, hat der Berichterstatter wiss. Mikrosk. **55**, 51, 1938 geschildert.] R. E. Lg.

Schmidt, W. C., **Herstellung von Präparaten r polarisationsoptischen Untersuchung der Chromo-men in den Speicheldrüsenkernen der Chironomus-rven.** (Z. wiss. Mikrosk. **56**, 1, 1939.)

Um die (auch am lebenden Präparat sichtbare) ppelbrechung photographisch festhalten zu können, uß man die Chromosomen mit Alkohol entquellen.

Wahrscheinlich besteht das Chromosom aus nem Bündel von Eiweißmolekülen, die an bestimm-n (basischen) Seitengruppen die negativ brechende ukleinsäure festhalten, deren langgestreckte Mole-le parallel zu den Proteinketten ziehen. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Anonym, **Die Fabrikation von Xylonite.** (Ind. nemist **14**, 352, 1938.)

A. Parkes hat 1864 den ersten plastischen unststoff erfunden, der dann von den Hyatt's in merika weiter ausgebaut wurde und seit 1877 von r British Xylonite Co. Ltd. hergestellt wird. s handelt sich um eine Kombination von Nitro-llulose mit Kampher, Füllstoffen und Lösungs-itteln. Genaue Beschreibung des Arbeitsganges mit ten Bildern. Pr.

Kalman, E. J., **Kunstharze in chemischen Ap-raturen.** (Ind. Chemist **14**, 449, 1938.)

Beschreibung der Arbeitsmöglichkeiten mit Phe-laldehydharzen (Haveg). Pr.

Cheetham, H. C.-Philadelphia, **Stoffe, die durch re Reaktion die Eigenschaften von Kunstharzen ndern.** (Canad. Chemistry **23**, 163, 1939.)

Plastifizierungsmittel können durch ihren Zu-tz die mechanischen Eigenschaften der Harze än-rn oder die Löslichkeit beeinflussen. Man kann aber ch durch chemische Reaktionen direkt auf die unstharze einwirken und so ihre Plastizität graduell rändern. Beispiele: Glyzerylphthalat durch Fett-uren, trocknende Öle u. dgl.; Kopolymerisation von krylaten mit Vinylharzen, Polystyrol u. dgl.; Harn-off-Formaldehydharze durch Butanol, Glykol, Ri-nusöl; gegenseitige Beeinflussung von Kunstseide nd den monomeren Methylolderivaten von Harn-off-Formaldehyd-Kondensationsprodukten; Kunst-harze des Bakelit-Typs mit einer Methylolgruppe am Phenol können ähnlich wie Harnstoff-Formaldehyd-harz mit Butanol reagieren und mit gewissen Ölen und kautschukähnlichen Kohlenwasserstoffharzen kombiniert werden (Amberol HH 1). Pr.

Farwell, H. W.-New York, **Doppelbrechung und Längenänderung plastischer Kunstmassen.** (J. Appl. Phys. **10**, 109, 1939.)

Verf. berichtet über Beobachtungen der Doppelbrechung bei der Längenänderung belasteter Probestreifen einer organisch-plastischen Kunstmasse („Vinylit"). Bei Auflegen der Dehnungslast auf das zwischen gekreuzte Polaroidplatten angeordnete Probeband durchläuft die Interferenzfarbe in den ersten Minuten schnell, dann langsamer die Farben aller Ordnungen, um selbst nach Wochen noch nicht völlig zum Stillstand zu kommen. Ein gleiches gilt für die Längenänderung. Nach Entlastung läuft das umgekehrte Schauspiel ab. Für genauere in Aussicht gestellte Messungen bedarf es zuvor besonderer Maßnahmen zur Konstanthaltung der Temperatur.

H. Schfr.

Bücherbesprechungen.

Über die makromolekulare Chemie. Von Hermann Staudinger. Freiburger Wissensch. Gesellschaft, Heft 28. 32 Seiten. (Freiburg i. Br. 1939, Hans Speyer Verlag, Hans Ferdinand Schulz.) Preis kart. RM 1.40.

Der vorliegende Vortrag bringt nochmals eine Zusammenfassung der allgemein bekannten Anschauungen des Verf., wiederum ohne Bezugnahme auf die Ergebnisse seiner Vorgänger und der gleichzeitig auf diesem Gebiete arbeitenden Fachgenossen. Auch der Mißbrauch des Begriffes „Eukolloid" — vgl. Kolloid-Z. **67**, 330 (1934); **82**, 226 (1938) usw. — findet sich bedauerlicherweise auch in dieser neuesten Zusammenfassung wieder. Bei sachgemäßer Benutzung dieses letzteren Begriffes könnte der Titel des Vortrages auch lauten: Über die Eukolloide, da der Begriff „Eukolloid" identisch ist mit dem Begriff „Makromolekül", freilich aber schon im Jahre 1922 und nicht vom Verf. vorliegender Schrift aufgestellt wurde.

Gegenüber den Staudinger'schen Bezeichnungen: „Sphaero- und Linear-Kolloide" ist zu sagen, daß es zwar sicherlich kugelförmige Mizellen (z. B. Tröpfchen), dagegen schwerlich kugelförmige Moleküle oder streng lineare Moleküle geben wird, obgleich ja gerade die Makromoleküle von Staudinger besonders erfaßt werden wollen. Statt dieser zwei, nicht sehr glücklichen Namen gebraucht der Referent seit Jahren die Bezeichnungen „korpuskulare und fibrillare Teilchen". Der Ref. befindet sich hierbei in Übereinstimmung z. B. mit W. Astbury, der die gleiche Nomenklatur benutzt.

Wo. Ostwald (Leipzig).

Licht und Materie. Ergebnisse der Neuen Physik. Von Louis de Broglie. Mit einem Vorwort von Werner Heisenberg. 329 Seiten. (Hamburg 1939, H. Goverts Verlag.) Preis geb. RM 9.60.

Ähnlich wie Max Planck in seinen bekannten „Wegen zur physikalischen Erkenntnis" einem weiten Leserkreis den großen Rahmen seines physikalischen Weltbildes, in das sich seine eigenen Spezialforschungen eingliedern, offenbart, läßt uns in dem vorliegenden Werk der berühmte Franzose und Bahn-

brecher neuer physikalischer Ideen in die Werkstatt seines Geistes blicken. Ist an sich schon die Stellungnahme eines führenden Forschers zum Verhältnis seiner Arbeiten im Rahmen der historischen Entwicklung von höchstem Interesse, so begeistert den Leser des de Broglie'schen Werkes die in der Eigenart des Romanen begründete, prickelnd lebendige Darstellung. Die Lektüre dieses Buches kann nur wärmstens empfohlen werden. Jedes der einzelnen Essays beschert dem Leser eine neue Bereicherung.

H. Teichmann (Dresden).

Molekülspektren und Molekülstruktur. 1. Zweiatomige Moleküle. Von Prof. Dr. Gerhard Herzberg. XVI, 404 Seiten mit 169 Abbildungen. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 50.) (Dresden und Leipzig 1939, Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 28.—, geb. RM 30.—.

Der Band 50 der Wissenschaftlichen Forschungsberichte gibt aus der Feder eines anerkannten Fachmannes eine umfassende Darstellung unserer Kenntnisse über die zweiatomigen Moleküle. Die Darstellung dieser für den Chemiker so wichtig gewordenen Disziplin ist musterhaft klar und gibt nicht nur in das empirische Material einen guten Einblick — der durch eine große Zahl von Spektrogrammen erleichtert wird — sondern vermittelt auch — an Hand zahlreicher graphischer Darstellungen — eine Übersicht über die Theorie, die in einer ausführlichen Darstellung der Molekülspektren nicht fehlen darf. Der nur auf eine allgemeine Übersicht bedachte Leser wird es sehr begrüßen, daß vom Kleindruck speziellerer Ergebnisse und Ableitungen ausgiebig Gebrauch gemacht wird, und findet in den ersten drei Kapiteln eine klare Übersicht über die Grundzüge. Der Fachmann wird das Buch als Nachschlagewerk und als Hilfe bei eigner wissenschaftlicher Arbeit mit Vorteil benutzen. Der zweite Band, der die mehratomigen Moleküle behandeln soll, ist in Aussicht gestellt.

H. Dänzer (Frankfurt a. M.).

Kurze Geschichte der Katalyse in Praxis und Theorie. Von Alwin Mittasch. VIII, 139 Seiten. (Berlin 1939, Julius Springer.) Preis brosch. RM 6.60.

Diese Geschichte der Katalysatorwirkungen, die schon vor 1800 einsetzt, ist zugleich ein Teil der Geschichte der Kolloidchemie. Mittasch hat schon in mehreren früheren Büchern gezeigt, daß er nicht nur die Technik der Katalysatoren beherrscht, sondern auch deren Geschichte. Zwei Hauptpersönlichkeiten werden wieder in den Vordergrund gestellt: Berzelius und Wilhelm Ostwald. Die nach 1910 einsetzende mehr atomphysikalische Betrachtungsweise ist noch zu jung, um in eine Geschichte zu gehören.

Mittasch lobt die Zurückhaltung, die Berzelius (im Gegensatz zu Liebig) bei der Deutung der Katalysen ausübte. Vielleicht hatten ihn die Leistungen des so edlen Platins erschreckt. Zur Katalyse gehörte damals etwas Geheimnisvolles. Weil das beim Bleikammerprozeß (von 1746!) fehlte, ging Berzelius nicht darauf ein und wurde dadurch nicht Begründer der Lehre von den Zwischenreaktionen.

Zum Verständnis der großen Tat von Wilhelm Ostwald ist zu berücktichtigen, daß inzwischen durch die großeEntwicklung der organischen Chemie die Katalyse von Wissenschaft und Technik fast vollkommen vergessen wurde. Ostwald hat durch seine katalytische Theorie auf reaktionskinetischer Grundlage dafür gesorgt, daß man nicht mehr wie damals von Jemandem denkt, „der von katalytischen Vorgängen spricht und schreibt, und dadurch ein bedauerliches Zeichen unwissenschaftlichen Sinnes zeigt".

Wie es jetzt ist, das geht aus dem Satz von Mittasch hervor: „Die der Katalyse zugänglichen Reaktionen aufzuzählen, würde heute gleichbedeutend sein mit der Registrierung fast sämtlicher chemischen und biochemischer Vorgänge, die man überhaupt kennt". R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.)

Untersuchungsmethoden für Brotgetreide, Mehl und Brot. Von Dr. Sc. Nat. Paul Pelshenke, Direktor des Instituts für Bäckerei an der Versuchsanstalt für Getreideverarbeitung, Berlin. VIII, 288 Seiten mit 39 Tabellen. (Leipzig 1938, Verlag von Moritz Schäfer.) Preis geb. RM 11.50.

Unter Berücksichtigung der neuesten Literatur des In- und Auslands gibt Verf. eine Zusammenstellung der wichtigsten Methoden, die für die Arbeiten im Laboratorium und im praktischen Betriebe Bedeutung haben. Trotz der Beschränkung auf diejenigen Vorschriften, die entweder allgemeine Anerkennung und Verarbeitung gefunden haben oder durch Originalität wissenschaftliches Interesse verdienen, ist die Bearbeitung so vollständig, daß im Inhaltsverzeichnis 163 Verfahren angeführt werden. Das Buch soll dem Anfänger auf dem Gebiete der Getreideverarbeitung einen Überblick über die Untersuchungsmethoden vermitteln, dem Fachmann als Nachschlagewerk für methodische Fragen und seltener vorkommende Aufgaben dienen und schließlich ein Beitrag zur Vereinheitlichung der Methoden im Rahmen der vom Forschungsdienst in Angriff genommenen Arbeit sein. Die systematische Auswahl der für die Lösung aller dem Getreidechemiker gestellten Aufgaben in Betracht kommenden Vorschriften und die knappe klare Fassung derselben lassen das Buch für die Erreichung der aufgestellten Ziele geeignet erscheinen und werden ihm die Anerkennung der beteiligten Fachgenossen verschaffen.

A. Beythien (Dresden).

Les Classiques de la Découverte Scientifique (Mémoires des Chimie) publiés sous le patronage de MM. Le Chatelier, Béhal, Urbain, Bertrand, Perrin, Délépine, Lespieau. (Paris 1938, Librairie Impr. Gauthier-Villars.) Volume 21.— fr.

Im Zusammenhang mit der letzten Pariser Weltausstellung und der Gründung des „Palais de la Decouverte" hat unter obengenanntem Titel eine Schriftensammlung in Form kleiner, wohlfeiler Bände ihr Erscheinen begonnen, die, unter bestimmte Untertitel gruppiert, klassische Originalarbeiten abdruckt nach Auswahl und unter Einleitung durch zeitgenössische französische Chemiker. Die hier vorliegenden Bändchen werden zweckmäßig durch folgende stichwortartige Angaben gekennzeichnet:

La Dissolution: Originalarbeiten von Lavoisier, Gay Lussac, Lescœur, Raoult, eingeleitet durch Le Chatelier.

Détermination des Poids Moléculaires: Avogadro, Ampère, Raoult, van't Hoff, Berthelot, Einleitung: Lespieau.

Halogènes etc.: Scheele, Berthollet, Gay-Lussac, Thénard, Davy, Moissan, Millon, Vorwort: Damiens.

Les Métaux Légers: Sainte-Claire Deville, Héroult, Gay-Lussac, Thénard. Einleitung: Guillet.

Die Sammlung erinnert in erster Linie an „Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften". Ab

gesehen von dem sehr betonten Übergewicht, das den französischen Klassikern der Chemie eingeräumt wird, zeugen Auswahl der Texte und Einleitungen von einem beachtenswerten Niveau dieser Quellensammlung.

Heinrich Menzel (Dresden).

Klinische Chemie und Mikroskopie. Ausgewählte Untersuchungsmethoden für das medizinisch-chemische Laboratorium. Von Dr. Lothar Hallmann-Berlin. VIII, 387 Seiten, mit 113 Abbildungen und 1 Spektraltafel. (Leipzig 1939, Verlag Georg Thieme.) Preis brosch. RM 12.—, geb. RM 13.50.

Das Buch stellt die in der Klinik üblichen Untersuchungsmethoden ausführlich und genau dar, auch die Mikromethoden, welche im klinischen Laboratorium gebräuchlich sind, werden geschildert. Bei allen Verfahren wird der neueste Stand der Technik wiedergegeben; die Blutalkoholbestimmung, der Nachweis von Pentdyopent und andere neue Verfahren werden besprochen. Das Buch ist mit Bildern gut ausgestattet; ein besonderer Vorzug ist das Verzeichnis des neueren Schrifttums über quantitative Untersuchungsmethoden. Zur Zeit ist dieses Buch das beste und brauchbarste Lehrbuch der klinischen Chemie und Mikroskopie. W. Heupke (Frankfurt a. M.).

Chemistry of the Proteins. 2. Auflage. Von Dorothy Jordan Lloyd und Agnes Shore-London. XI, 532 Seiten mit 101 Abbildungen. (London, J. and A. Churchill Ltd.) Preis s 21.—.

Eine sehr schwierige Aufgabe ist von den beiden Autorinnen in Angriff genommen; das Buch will nicht nur im engen Rahmen die Chemie der Eiweißstoffe darstellen, sondern es will darüber hinaus auf die mannigfachen Beziehungen der dabei gefundenen und dargestellten Tatsachen zu allen möglichen Gebieten der Naturwissenschaften eingehen (der allgemeinen Biochemie, der Physiologie und der Pathologie). Die Anwendung auf Technik und Industrie mußte in dieser 2. Auflage des Buches fortbleiben, da sonst jeder Rahmen eines einheitlichen Buches gesprengt wäre.

Man muß sagen, daß trotz dieses weiten Rahmens das Werk voll gelungen ist. Die Darstellung ist außerordentlich klar und beginnt stets im Elementaren, um dann allmählich bis zu den Frontabschnitten der heutigen Forschung vorzustoßen. An allen wichtigen Punkten nehmen die Autoren klar Stellung zu eventuell widersprechenden Versuchsergebnissen und deren Ausdeutungen. Dadurch, daß nur zwei Autorinnen an dem Buche gearbeitet haben, ist eine erstaunliche und sehr wertvolle Einheitlichkeit der Darstellung erzielt.

Das ganze, rund 530 Seiten starke Werk zerfällt in einen rein chemischen und einen physikalisch-chemischen Teil.

Zuerst wird Natur und Konstitution der Proteine abgehandelt, wobei die Erkenntnisse absolut elementar aufgebaut werden. Dann folgen Kapitel über die verschiedenen Klassen von Proteinen und ein relativ kurzes Kapitel über die Methoden der Analyse. Dann ein ausgezeichneter Abschnitt über die Beschaffenheit der Proteine. Der rein chemische Teil wird abgeschlossen mit 3 Abschnitten über die Biochemie von Eiweißstoffen und Aminosäuren, über proteolytische Enzyme und über die Ketten im Eiweißmolekül.

Der physikochemische Teil beginnt mit einem ausführlichen und sehr klaren Abschnitt über die Architektur des Proteinmoleküls, der speziell auch die Ergebnisse des Röntgenspektrogramms und der Ultrazentrifuge mit berührt. Dann folgen 6 weitere Kapitel über die Einwirkungen von Säuren und Basen auf Eiweiß, über die Eigenschaften von Eiweißlösungen, über Bindung und Abgabe von Wasser durch Gele und Gewebe, über die spezifische Einwirkung von Salzen auf Eiweißlösungen, über Denaturierung und Koagulation und schließlich über die Theorie der Eiweißlösungen.

Die zahlreichen wichtigen Beobachtungen und Erkenntnisse der letzten Jahre auf dem Gebiet der Eiweißforschung (Soerensen, Svedberg, Stanley, Mc Farlane, Astbury) werden nicht nur an einer Stelle des Buches gebührend erwähnt, sondern sind ihrer Bedeutung gemäß in die gesamte Darstellung des Buches mit hineinverflochten, wie es nur Autoren möglich ist, die das Gebiet von eigener Forschung her souverän beherrschen. Das Buch gibt eine sehr gute Übersicht gerade auch über schwer zugängliche angelsächsische Literatur.

Gut ausgewählte und zusammengestellte Tabellen und ein sehr gut durchgearbeiteter Index erleichtern die Orientierung, so daß das Buch als Lehrbuch, als Orientierungsbuch über neueste Fortschritte und auch als Nachschlagewerk gleich wertvoll ist.

H. Bennhold (Hamburg).

Valutazione Biologica dei Medicamenti. (Biologische Auswertung von Heilmitteln.) Von Prof. Dr. Giulio Bucciardi. XVI, 564 Seiten mit 70 Abbildungen und 46 Tabellen. (Florenz 1938, G. C. Sansoni.) Preis Lire 120.—.

Vor uns liegt ein Buch, das nicht zum Lesen bestimmt ist, sondern zum Nacharbeiten, das Laboratoriumshandbuch eines Biologen. Eine solche Zusammenstellung von Arbeitsvorschriften birgt eine große Verantwortung für den Autor und setzt voraus, daß dieser sich nicht nur mit dem Schrifttum genauestens vertraut gemacht hat, sondern daß er die Methoden im allgemeinen auch selbst erprobt hat. Die deutsche Wissenschaft verfügt über eine Reihe ähnlicher Werke älteren und neueren Datums; in Italien dagegen scheint dieses das erste Buch seiner Art zu sein. Bezeichnenderweise stammt es nicht aus einem akademischen Institut, sondern aus einem biologischen Laboratorium der pharmazeutischen Industrie. Das ist also der Ort, an dem Vitamin- und Hormonprüfungen, biologische Gehaltsbestimmungen starkwirksamer Drogen und Heilmittel und Serumauswertungen durchgeführt werden, ein beachtliches Zeichen für die Entwicklung der italienischen Heilmittelfabrikation, die bekanntlich sehr für ihre Unabhängigkeit vom Ausland kämpft.

Der Inhalt des Buches sei — obwohl ihm in Deutschland mangels ausreichender Kenntnis der italienischen Sprache kaum eine größere Verbreitung beschieden sein wird — kurz angegeben. Ein allgemeiner Teil beschreibt Laboratoriumseinrichtung und Tierhaltung sowie die mathematische Auswertung der Prüfung am biologischen Testobjekt nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Eine Reihe physikalisch-chemischer Tabellen und eine Logarithmentafel beschließen diesen Teil. Unter den Hormonen werden besprochen: Insulin, Hypophysen-, Keimdrüsen-, Schilddrüsen-, Nebenschilddrüsen-, Nebennieren- und Anti-Hormone; unter den Vitaminen: A-, B_1-, B_2-Komplex, C, D, E und weitere; unter den therapeutischen Wirkstoffen: Digitalis, Mutterkorn, Arsenpräparate, Malariamittel, Wurmmittel, Lokalanästhetika und Chemotherapeutika; schließlich unter den Seren: die verschiedenen Impfstoffe und Antitoxine. — Wenn eingangs gesagt wurde, daß der Verfasser die empfohlenen Methoden selbst erprobt haben

muß, so ist diese Forderung bei dem Umfang des Gebietes kaum 100proz. erfüllbar. Mancherorts werden daher nur Literaturmethoden wiedergegeben. — Die italienischen Kollegen werden die Neuerscheinung sicherlich sehr begrüßen und gern an Stelle der — eifrig zitierten — Original-Literatur verwenden. Die äußere Ausstattung kann den verwöhnten deutschen Leser nicht sehr beeindrucken. Daß der Setzer mit dem griechischen Alphabet, den Namen einiger angelsächischer Autoren und gelegentlich auch einigen Konstitutionsformeln auf dem Kriegsfuße steht, sei am Rande vermerkt. Der Wert des Buches wird dadurch nicht beeinträchtigt.

A. Reid (Darmstadt).

Jahrbuch Heyden 1938. 136 Seiten mit 20 Tafeln. (Radebeul-Dresden 1939, Chemische Fabrik von Heyden.) Ohne Preisangabe.

Trotz der eingehenden Besprechung der vorigen Ausgabe durch R. Bucher (Kolloid-Z. **86**, 400) kann dieses soeben erschienene Jahrbuch wieder über viele Neuanwendungen der kolloiden Präparate berichten. Für das Silargel (Ag auf SiO_2) hat Rebel 7 Verwendungsarten in der Zahnheilpflege angegeben. In den Silargetten ist das gleiche Präparat in ein schwerlösliches Gummi eingebettet, so daß die zu seiner Bloslegung notwendige Mechanik die adsorbierende und desinfizierende Wirkung unterstützt. — Den Angaben von Bucher über das Hyperaziditätsmittel Gastro-Sil ist hinzuzufügen, daß es neben der Säureentfernung einen künstlichen Schleim für die entzündete Magenwand bildet, indem das Ca-Silikat eine Gallerte bildet. Auch die Resorption des Ca ist bedeutsam. — Die letzten Veröffentlichungen über das kolloide Cer-Oxalat Permesin betreffen hauptsächlich Schwangerschafterbrechen. — Daß die eigenartige Bindung des S im Sulfoderm ein patentamtlich Neues darstellte, ist jetzt endgültig entschieden. Im Teer-Sulfoderm-Puder enthält es noch 6 Proz. geruchlosen Steinkohlenteer. — Über die als Kontrastmittel benutzten kolloiden Thor-Präparate sind wieder 100 Veröffentlichungen erschienen. Umbrathor hat Riecker zur Röntgenaufnahme der Nasennebenhöhlen benutzt.

Wieder gibt es 20, teils farbige Tafeln von Instrumenten, die zur Ausarbeitung, Herstellung und Prüfung der kolloiden Präparate benutzt werden. Sie verdienen, im Kolloid-Unterricht benutzt zu werden. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Wissenschaftliche Photographie. Eine Einführung in Theorie und Praxis. Von Prof. Dr. E. v. Angerer, 2. gänzlich neu bearbeitete Auflage. VII, 211 Seiten, mit 102 Abbildungen und 3 Tafeln. (Leipzig 1939, Akademische Verlagsgesellschaft.) Preis broschiert RM 12.—, geb. RM 13.80.

Bewußt ist auch in der so rasch erschienenen zweiten Auflage die physikalische Betrachtungsweise in den Vordergrund gestellt. Und in Wirklichkeit hat auch der angeblich rein chemische Teil so viel mit Physik und Kolloidlehre zu tun, daß der Berichterstatter nicht viel mit der erlernten Chemie anzufangen wußte, als er neue photographische Emulsionen herzustellen hatte. So schildert v. Angerer zum Beispiel die grundsätzlichen Veränderungen der Eigenschaften einer Emulsion, die chemisch (fast) unverändert bleibt, durch das Reifen. Aus den gut gewählten Abbildungen übersieht man mit einem Blick, daß nicht nur Korn und Körnigkeit für das optische Auflösungsvermögen einer Schicht von Bedeutung ist, sondern auch die Lichtreflexion an den einzelnen Körnern. Ultraviolett-, Ultrarot- und Farbenphotographie sind kurz aber gut behandelt.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.)

Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung Agfa. Bd. 6. 272 Seiten mit 163 Abbildungen und einer farbigen Beilage. (Leipzig 1939, S. Hirzel.) Preis kart. RM 14.—.

Korn und Körnigkeit, die auch in unser Gebiet gehören, spielen in diesem Bande eine größere Rolle. Die Körnigkeit, die durch zufällige Häufung von Körnern bedingt ist, zeigt sich nach den Feststellungen von J. Eggert im entwickelten AgBr-Bild größer nach einer harten als nach einer weichen Röntgenbestrahlung. Die Deutung ist: Durch die Sekundärteilchen absorbierter, energiereicher Quanten werden Nachbarkörner beeinflußt. Dieser dem Lichthof verwandte „Elektronenhof" hat auch mit Kornverwachsungen zu tun. [Kann man da von der Bildung eines „Sekundärkorns" sprechen?] — Zusammentritt von mehreren kleinen Silberteilchen zu einem größeren nimmt auch H. Arens bei seinem Natriumnitrit-Ausbleichprozeß an: Indem die Belichtungskeime im Einzelkorn zu größeren zusammentreten, tritt Verminderung der Entwickelbarkeit (Solarisation) ein, obgleich die photolytisch entstandene Ag-Menge zugenommen hat. — Die Untersuchungen über Callier-Quotienten, Körnigkeit und Grenzvergrößerungen setzen J. Eggert und A. Küster fort. — Korn und Körnigkeit haben bei den Tonaufnahmen bisher viele Störungen gebracht. Diese treten erheblich zurück bei dem von A. Küster beschriebenen neuen Agfa-Tonnegativfilm Tf 5. — Feinkörnigkeit der Schichten (bei sehr hohem AgBr-Gehalt) wurde erforderlich bei den photographischen Untersuchungen über Atomzertrümmerungen durch Höhenstrahlen, über welche E. Schopper berichtet. [Werden auch hier Elektronenhöfe zu berücksichtigen sein?]

Daneben gibt es noch 19 andere photographisch wichtige Arbeiten. Ein sehr lehrreicher Farbenfilm liegt bei. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die Kreosotierung von Buchenholz und die Faktoren, welche darauf Einfluß haben. Von H. Broese van Groenou. 176 Seiten mit 47 Abbildungen. (Delft 1938, Naaml. Venootsch. W. D. Meinema.) Ohne Preisangabe.

Die in holländischer Sprache erschienene Dissertation ist unter Leitung von G. van Iterson jr. erschienen, der sich viel mit Kolloidchemie beschäftigt hat. Die Anatomie des Buchenholzes ist gründlich aufgeklärt. Dann wird viel Neues über die Imprägnation dieses Holzes gebracht. Z. B. die Tatsache, daß Wasser und Alkohol auch tangential in den Stamm eindringen, weil sie die verholzten Zellwände zur Quellung bringen und in ihnen wandern. Benzol und Kreosotöl können dagegen so nicht eindringen. Die Angabe von J. Stamm (1935) wird bestätigt, daß die Polarität der Flüssigkeit von Bedeutung für das Eindringungsvermögen ist. Daneben ist es, wie auch Speakman (1930) betonte, die Molekülgröße. So sind die Moleküle der höheren Alkohole dafür zu groß. Studien über die Quellung des Buchenholzes in Lösungen von Kreosotöl in verschiedenen organischen Flüssigkeiten leiten zu dem technischen Teil der Schrift über. Auch die Untersuchungen über die Steighöhen verschiedener Flüssigkeiten in vertikaler Richtung sind wichtig.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Gärungschemisches Praktikum. Von Dr. Konrad Bernhauer, Deutsche Universität Prag. 2. Auflage. XX, 317 Seiten, mit 40 Abbildungen. (Berlin 1939, Verlag von Julius Springer.) Preis geb. RM 16.50, brosch. RM 15.—.

Seit seinem Erscheinen 1936 ist dieses Praktikumsbuch für Hochschule und Gärungsgewerbe unentbehrlich geworden. In der Neuauflage, die im Aufbau unverändert ist, wird die Anzahl der Einzelübungen auf etwa 150, die Zahl der Abbildungen auf 40 erhöht. Entsprechend den in den letzten Jahren besonders durch den Vierjahresplan wichtig gewordenen Gebieten der Gärungschemie wurden die Erzeugung von Preßhefe (Futterhefe), die Fettsynthese durch Mikroorganismen, die oxydativen Gärungen der Essigbakterien und der Schimmelpilze ausführlicher behandelt. Auch interessante Versuche mit Wuchsstoffen wurden referiert. Die den Übungsbeispielen angeschlossenen theoretischen und technologischen Erläuterungen geben Aufschluß über die moderne chemische Auffassung und die industrielle Bedeutung der betreffenden Vergärungsformen. Die Literaturangaben sind auf den neuesten Stand gebracht und in einem Nachtrag besonders ergänzt. In übersichtlichen Tabellen gibt der Verfasser dem Chemiker und Biologen vielseitige Auskunft auf gärungschemische Fragen. E. Mörike.

Lebensmittel und Rohstoffe vom Wal. Heft 9 der Schriftenreihe der Reichsarbeitsgemeinschaft für Volksernährung beim Reichsausschuß für Volksgesundheitsdienst, bearbeitet von der Reichsarbeitsgemeinschaft für Volksernährung. 40 Seiten mit 2 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1939, Theodor Steinkopff.) Preis RM —.50. Bei Bezug größerer Mengen Partieпreise!

In der vorliegenden Schrift ist das Material zusammengestellt, das auf der 15. Arbeitstagung der Reichsarbeitsgemeinschaft für Volksernährung, die Ende Januar dieses Jahres unter dem Leitgedanken „Bedeutung der Walerzeugnisse für unsere Ernährung" in Berlin stattfand, erörtert wurde. Die Schrift vermittelt in knapper Darstellung einen guten Überblick über die Möglichkeiten, die der Walfang für die Gewinnung von Lebensmitteln, Arzneimitteln, Futtermitteln und anderen Waren bietet. Man lernt die Verarbeitung des Blau- und Finnwalöles für Speiseöle, des Pottwalöles vor allem für kosmetische und technische Zwecke kennen und erhält die unter Umständen gegebene Verwendungsmöglichkeit des Walfleisches für die menschlische Ernährung, seine Weiterverarbeitung sowie die verschiedenen Verfahren seiner Haltbarmachung vor Augen geführt. In trefflicher Weise wird das Vorhandensein des Vitamins A besprochen und die Bedeutung der Walerzeugnisse für die Deckung des Vitamin-A-Bedarfs, insbesondere im Hinblick auf die Vitaminisierung der Margarine, aufgezeichnet. Es muß als ein glücklicher Gedanke bezeichnet werden, die von namhaften Sachverständigen gehaltenen Vorträge in Form eines Büchleins der Allgemeinheit zugänglich zu machen. E. Merres (Berlin).

Das chemische Feuerlöschwesen. Von Ober-Reg. Rat a. D. Dr. Oskar Kausch-Berlin. (Bd. XXI der Sammlung „Chemie und Technik der Gegenwart", herausgegeben von Prof. Dr. H. Carlsohn, Leipzig.) XI, 283 Seiten, 89 Abbildungen. (Leipzig 1939, Verlag von S. Hirzel.) Preis brosch. RM 17.—, geb. RM 18.50.

Verf. bringt eine zusammenfassende Darstellung der zur Brandbekämpfung geeigneten chemischen Verbindungen, Lösungen und Lösungsgemische, Gase und Dämpfe, der Löschschäume, bespricht kurz Emulsionen und Netzmittel und geht ausführlich an Hand von beigegebenen Schnittzeichnungen und Abbildungen auf die konstruktive Durchbildung von Feuerlöschapparaten — Handfeuerlöschern, Schaumerzeugern und ortsfesten Löschanlagen — und der für sie eventuell notwendigen Treibmittel ein. Den meist sehr kurzen in den Text eingestreuten Urteilen über die Wirksamkeit der Löschmittel sowie den Umfang ihrer Anwendung und die Eignung und Zweckmäßigkeit der besprochenen Apparate für die Brandbekämpfung wird der Feuerschutzpraktiker nicht allenthalben zustimmen können. Der Wert des Werkes würde erhöht werden, wenn eine zusammenfassende, kritische und vergleichende Betrachtung sowohl der Löschmittel wie der Löschapparate angefügt und die wissenschaftliche Betrachtung der Schaumbildung und der Löschemulsionen erweitert würde. Die Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung des chemischen Feuerlöschwesens und die ausführlichen fast lückenlosen Angaben über die einschlägige in- und ausländische Patentliteratur sowohl im Text als auch im angefügten Patentverzeichnis machen diese erstmalige zusammenfassende Darstellung des chemischen Feuerlöschwesens zu einem „Handbuch des chemischen Feuerlöschwesens" sowohl für den Feuerschutzingenieur wie für den auf dem Gebiet des chemischen Feuerlöschwesens arbeitenden Chemiker und Maschinenbauer.

Möbius (Frankfurt a. M.).

Patent-Teil.

Gesinterte hochschmelzende Hartstoffe.

Von Doz. Dipl.-Ing. Dr. techn. Willibald Machu (Wien).

(Eingegangen am 18. Juli 1939)

Die hochschmelzenden metallischen Hartstoffe weisen eine ganze Reihe von Eigenschaften, wie z. B. einen sehr hohen Schmelzpunkt, eine außerordentliche Härte, nahezu metallischen Charakter, gute elektrische Leitfähigkeit, verhältnismäßig große chemische Beständigkeit auf, die sie zu einer technisch sehr bedeutsamen Stoffklasse werden ließen. Besonders wichtig sind sie für Schneidwerkzeuge, Ziehsteine usw. geworden, wobei sie unter dem Namen „Hartmetalle" zusammengefaßt werden und ganz hervorragende und überraschende Leistungen zu erzielen gestatten.

Wegen des hohen Schmelzpunktes der zu verarbeitenden Karbide, Nitride, Boride usw. von schwer schmelzbaren Metallen wie Wolfram, Molybdän, Titan,

Zirkon, Hafnium, Vanadin, Tantal, Niob u. dgl. werden diese Metalle gewöhnlich nicht nach den üblichen Formgebungsarten des Schmelzens und Gießens, sondern meist durch Sintern vor oder während einer Pressung hergestellt. Für die üblichste Darstellungsart, nämlich der Einbettung und der Verkittung der hochschmelzenden Hartstoffe in niedriger schmelzende Metalle oder Legierungen hat sich der Name „Metallkeramik" eingebürgert (F. Skaupy, Metallkeramik, Berlin 1930).

Über die Herstellung von gesinterten porösen Metallkörpern, die nicht aus hochschmelzenden Metallen oder Karbiden, Boriden oder Nitriden usw. bestehen, habe ich in dieser Zeitschrift an anderer Stelle berichtet[1]). Die vorliegende Arbeit betrifft eine Zusammenstellung der Patentliteratur über die gesinterten hochschmelzenden Hartstoffe. Behandelt wurden die deutschen (DRP.), Österreichischen (Österr. P.), britischen (Brit. P.), französischen (Franz. P.) und amerikanischen Patentschriften (USAP.) in zeitlicher Reihenfolge.

1. Deutsche Patentschriften.

Im DRP. 289066 (Schweiz. P. 91932, Brit. P. 157747) der Firma Voigtländer & Lohmann, Metallfabrikations G. m. b. H. (1916) ist ein Verfahren zur Herstellung von Molybdän- und Wolframkarbid für Werkzeuge und Gebrauchsgegenstände aller Art beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das in üblicher Weise gewonnene Wolfram- oder Molybdänkarbid abermals feinst gepulvert wird. Aus diesem Pulver werden durch Pressen in Kohleformen Formstücke hergestellt und diese hierauf bis dicht an den Schmelzpunkt der Gefügebestandteile erhitzt, bis ein neuer Kristallisationsvorgang eintritt, der die ganze Masse nach und nach durchdringt und ein mechanisch fester und dichter Körper entstanden ist.

Nach dem Verfahren des DRP. 292583 (Schweiz. P. 93496, Brit. P. 157749) derselben Firma (1916) wird dieselbe Wirkung erzielt, wenn Formstücke aus den gepulverten Karbiden durch Pressen in eisernen Matrizen hergestellt und in einer reduzierenden Atmosphäre bis dicht an den Schmelzpunkt der Karbide erhitzt werden.

Soll ein amorphes Gefüge der Karbidformstücke erhalten werden, so wird die 2. Erhitzung der Karbide nach einem weiteren Vorschlage derselben Firma im DRP. 295656 (1916) nicht bis zur Neubildung von Kristallen vorgenommen, sondern nur soweit, daß das Karbid in einen teigartigen plastischen Zustand gelangt. Dieses Ziel kann aber auch dadurch erreicht werden (DRP. 295726, dieselbe Firma, 1916), daß dem gepulverten Karbid einige Prozente Molybdänoxyd, Molybdänmetall oder Molybdänkarbid zugesetzt werden.

Nach dem Verfahren von E. Wedekind und der Julius Pintsch Akt. Ges. (DRP. 295547, 1916) werden die Silizide und Boride des Wolframs in der Weise hergestellt, daß die Komponenten gemischt und, zu Stäben gepreßt, der Widerstandserhitzung unterworfen werden.

Die Erfindung der Patent-Treuhandgesellschaft für elektrische Glühlampen G. m. b. H. (DRP. 420689, Brit. P. 213524, 1925) betrifft eine gesinterte Hartmetallegierung für Arbeitsgeräte und Werkzeuge, insbesondere Ziehsteine, die aus einem Wolframkarbid mit etwa 3—7 Proz. C und einem zusätzlichen Hilfsmetall von wesentlich niedrigerem Schmelzpunkt wie Eisen, Kobalt oder Nickel in Mengen von höchstens 10 Proz. besteht. Zur Herstellung der Metallegierung wird pulverförmiges, 3 bis 10 Proz. C aufweisendes Wolframkarbid gemeinsam mit einem höchstens 10 Proz. der Gesamtmenge betragenden, fein verteilten Hilfsmittel zu Körpern gepreßt und bis zur Sinterung erhitzt. Der Zusatz an Hilfsmitteln kann nach einer weiteren Ausgestaltung dieses Verfahrens (DRP. 434527, 1926, dieselbe Firma) auf 20 Proz. erhöht werden.

Von der Patent-Treuhandgesellschaft für elektrische Glühlampen stammt ein Verfahren zur Herstellung von Formstücken und Werkstücken, insbesondere Ziehsteinen (DRP. 443911, 1927), bei welchem poröse Formstücke aus Karbiden hochschmelzender Metalle wie des Wolframs oder Molybdäns mit schmelzenden Metallen mit niedrigerem Schmelzpunkt, insbesondere Eisen, getränkt werden. Dies kann in der Weise geschehen, daß ein porös gesintertes Werkstück eines hochschmelzenden Metalles einem Karburierungsvorgang unterzogen und dann mit dem leichter schmelzenden Metall getränkt wird.

Das DRP. 520139 (Brit. P. 374710) der Siemens-Schuckert Akt. Ges. (1932) betrifft die Herstellung gesinterter Legierungen, die als wesentlichen Bestandteil ein Karbid eines oder mehrerer Elemente wie Ti, V, Mo, W oder U und als weiteren Bestandteil mindestens wenigstens eines der Metalle der Eisengruppe wie Fe, Ni oder Co enthalten. Erfindungsgemäß werden die Zusatzmetalle in Form von Salzen organischer Säuren mit dem Hauptbestandteil gemischt und dann durch Reduzierung freigemacht. Hierauf wird das so behandelte Gemisch auf die zur Sinterung erforderliche Temperatur gebracht.

Das Verdichten gesinterter Metallkörper aus hochschmelzenden Materialien erfolgt nach dem DRP. 521785 von R. Walter (1931) durch Einseigern geringer Mengen von niedriger schmelzenden Legierungen von Kobalt oder Chrom oder Co und Cr und einem oder mehreren Metallen der Chromgruppe. Die einzuseigernde Legierung kann auch Bor oder Titan oder beide zusammen bis zu etwa 0,5 Proz. enthalten. Dadurch soll die Verschleißfestigkeit wesentlich erhöht werden.

Hohlkörper aus Hartmetallegierungen werden nach dem DRP. 549713 (1932) der Friedrich Krupp A. G. dadurch hergestellt, daß der Hochsinterungsvorgang des Pulverpreßkörpers unter Benutzung eines aus Kohle, Graphit oder gleichwertigen Stoffen bestehenden Kernes vorgenommen wird, auf den der Pulverpreßkörper zum Aufschwinden gebracht wird. Dies geschieht derart, daß in die Höhlung des Pulverpreßkörpers ein aus Kohle, Graphit o. dgl. bestehender Kern von einer der Höhlung des Fertigerzeugnisses entsprechenden, also gegenüber dem Pulverpreßkörper um das Schrumpfmaß des Werkstückes kleineren Form eingeschoben wird. Dadurch wird der Pulverpreßkörper erst beim nachfolgenden Hochsintern durch Schwinden zum Anliegen an den Kern gebracht, worauf nach dem Abkühlen des fertiggesinterten Hohlkörpers der Kern beseitigt wird. Der Hohlkörper kann auch geschlitzt sein.

Das DRP. 555228 (Brit. P. 313619) der Patent-Treuhandgesellschaft für elektrische Glüh-

[1]) W. Machu, Künstliche poröse Metallkörper, Kolloid-Z. 88, 251 (1939).

mpen (1932) betrifft die Herstellung von Formrpern für Werkstücke aus schwer bearbeitbaren Verndungen schwer schmelzbarer Metalle oder Gische solcher Verbindungen mit leicht schmelzbaren etallen durch Pressen und Sintern eines mit einem starrungsfähigen Bindemittel vermischten pulverrmigen Ausgangsmateriales. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der Preßkörper nicht astisch verformt, sondern nach Erstarren des zugebenen Bindemittels durch mechanische Bearbeiung in die Endgestalt übergeführt und dann hochesintert wird. Das Bindemittel, das z. B. aus Klebstoff, Harzen, Lacken, Kitten wie Gummiarabikum, Schellack, Cellon usw. bestehen kann, wird im gelösten oder suspendierten Zustand dem pulverförmigen Ausgangsmaterial oder aber auch dem bereits fertig gepreßten Körper einverleibt.

Nach dem Vorschlage der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft (DRP. 555786, 1932) erhält man an Hartlegierungen, wenn man ein trockenes Gemisch aus Kohlenstoff und einem Oxyd eines Elementes der 6. Gruppe, insbesondere Wolfram, in eine wässerige Azetatlösung eines Metalles der Eisengruppe, insbesondere Kobalt, einträgt. Diese Mischung wird unter Luftzutritt bis zur Zersetzung des Azetats erhitzt und darauf in einer reduzierenden Atmosphäre vorgesintert, schließlich gepreßt und endgesintert. Zur Befreiung von Verunreinigungen wird der Kohlenstoff (Lampenschwarz) vor dem Vermischen mit dem Wolframoxyd in einer Wasserstoffatmosphäre, eventuell in Mischung mit dem Kobaltoxyd, 4 Stunden bei 1150° C erhitzt.

Zur Nacharbeitung von Formkörpern aus gesinterten Legierungen der Karbide hochschmelzender Metalle mit niedriger schmelzenden Hilfsmetallen empfiehlt die Friedrich Krupp A. G. im DRP. 664081 (1932), den fertig gesinterten Formkörper dem Strom eines chemisch angreifenden Gases, zweckmäßig eines heißen oxydierenden Gases, wie z. B. erhitzter Luft, auszusetzen oder in Luft auf mehr als 750° C zu erhitzen und die hierdurch aufgelockerte Oberflächenschicht dann auf mechanischem Wege zu entfernen. Nicht abzutragende Teile der Oberfläche des Formkörpers werden mit einer sie vor dem Zutritt des angreifenden Gases schützenden Schicht, wie z. B. aus Kupfer, bedeckt. Die Oberflächenoxydation und Abtragung der Oberflächenschicht kann mehrmals wiederholt werden.

Im DRP. 582323 der Friedrich Krupp A. G., Essen (1933) (Österr. P. 130626, Schweiz. P. 155831, Brit. P. 365895) sind harte Legierungen für Arbeitsgeräte und Werkzeuge beschrieben, die aus einem gesinterten oder geschmolzenen Gemisch von Titankarbid und Titannitrid, vorzugsweise zu gleichen Teilen, und leichter schmelzenden Hilfsmetallen wie Co, Fe und Ni, in Mengen bis zu 25 Proz., bestehen.

Von Emil Reuter sind im DRP. 582937 (1933) warm verformbare Legierungen für Werkzeuge und Werkzeugstähle der folgenden Zusammensetzung empfohlen: 2,5—9,0 Proz. Cr, 6,0—20 Proz. Mo, 3,0 bis 10,0 Proz. W, 10,0—36 Proz. Co, 2,0—5,0 Proz. V, 0,5—5,0 Proz. Ta, 0,73—2,33 Proz. C, Rest Ni. Die Summe der Gehalte an Mo, W und V verhält sich zum C-Gehalt wie 15 zu 1, der Gehalt an Cr zum Gehalt an Co wie 1 zu 4 und der Gehalt an Mo zum W-Gehalt wie 2 zu 1.

Das DRP. 587117 (Schweiz. P. 140173) der Friedrich Krupp A. G. (1933) betrifft die Herstellung von geformten Gegenständen hoher Festigkeit, die aus Karbiden und Legierungen von Metallen bzw. Metalloiden bestehen. Erfindungsgemäß werden die Gegenstände dadurch hergestellt, daß man eine W- bzw. Mo- und ein niedriger schmelzendes Metall sowie C enthaltende Legierung schmilzt, pulverisiert, zu Preßlingen formt und dann schließlich bei etwa 2200° bis 2400° C sintert. Die gesinterte Legierung zeichnet sich vor einer geschmolzenen gleicher Zusammensetzung dadurch aus, daß sie den Stößen, denen Werkzeuge unvermeidlich ausgesetzt sind, besser standhält.

Eine gesinterte, Borkarbid enthaltende Hartmetallegierung für Arbeitsgeräte und Werkzeuge erhält man nach dem Vorschlage derselben Firma (DRP. 588911, 1933, Österr. P. 133124, Schweiz. P. 161097, Brit. P. 378484), wenn die die Porosität herabsetzenden Hilfskarbide in Form ihrer Metalle den zu sinternden Gemischen zugefügt und während des Sintervorganges in die Karbide übergeführt werden. Die Hartmetallegierung enthält außer dem den Hauptbestandteil bildenden Borkarbid B_6C sowohl ein oder mehrere, die Porosität herabsetzende Hilfskarbide von hohem, 2000° C übersteigendem Schmelzpunkt, wie Silizium-, Vanadin-, Wolfram-, Molybdän-, Titan-, Hafnium- oder Zirkonkarbid, als auch gleichzeitig ein oder mehrere zur Erniedrigung der Sintertemperatur und zur Erhöhung der Zähigkeit und Festigkeit dienende niedriger schmelzende Hilfsmetalle, vornehmlich Ni, Co, Fe, Cr in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 20 Proz.

Von derselben Firma wird im DRP. 589597 (Österr. P. 148598, Schweiz. P. 156814, USAP. 1991912, 1933) eine gesinterte Hartmetallegierung für Arbeitsgeräte und Werkzeuge empfohlen, die aus einem Karbid schwer schmelzbarer Metalle, und zwar einem Gemisch von gleichen Teilen Vanadin- und Niobkarbid und einem zusätzlichen, höchstens 25 Proz. der Gesamtlegierung ausmachenden Hilfsmetall von wesentlich niedrigerem Schmelzpunkt, wie Fe, Co oder Ni, besteht. Das Niobkarbid kann ganz oder teilweise durch Tantalkarbid ersetzt sein.

Das DRP. 601551 der Siemens-Schuckert Werke A. G. (1934) betrifft die Herstellung von Formstücken mit sehr harter und dichter Oberfläche, z. B. für Meßlehren oder Lagersteine aus gesintertem und oberflächlich karburiertem Wolfram bzw. einer hoch wolframhaltigen Legierung. Erfindungsgemäß wird das Ausgangsmaterial nach dem Sintern durch weitgehende mechanische Vorbehandlung wie Hämmern oder Ziehen oberflächendicht gemacht, worauf der bereits vorgeformte Körper in die endgültige Form gebracht und schließlich karburiert wird.

Nach einem Vorschlage der allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft im DRP 604853 (1934) zur Herstellung harter, zäher Sinterlegierungen aus einem Karbid eines Metalles der 6. Gruppe, z. B. Wolframkarbid und einem Hilfsmetall, z. B. Co, wird derart verfahren, daß man die gepulverten Ausgangsstoffe unter Druck sintert, darauf die harte feste Masse pulverisiert und das Pulver zu einem harten und festen Werkstoff abermals — gleichzeitig oder aufeinanderfolgend — preßt und sintert. Die gesinterten Ausgangsstoffe sollen zu einem solchen Feinheitsgrad vermahlen werden, daß das Pulver einige Minuten auf Alkohol schwimmt. Zu etwa 10—13 Gewichtsteilen der gesinterten Wolframkarbid-Kobalt-Legierung kann auch ein Schleifmittel, und zwar ein Gewichtsteil Diamantstaub zugesetzt werden. Beim zweiten Sintern wird ein Druck von etwa 300 kg pro qcm und eine Temperatur von etwa 1000—1400° C angewendet.

Die Erfindung, die im DRP. 605108 von R. Walter (Österr. P. 135049, Schweiz. P. 161898, Brit. P. 335108, 1934) festgelegt ist, besteht darin, daß ein Gemisch von etwa 30 bis 97 Proz. Chrom-Wolfram-Doppelkarbid ($3\,Cr_3C_2 \cdot W_2C$) und Metallen der Eisen- und Chromgruppe oder deren Karbiden oder nitrierten Karbiden einzeln oder in Mischung durch Pulvern, Pressen und Sintern zu einer Hartlegierung verarbeitet werden.

Kohlenstoff- und siliziumfreie harte Legierungen für Werkzeuge und Arbeitsgeräte bestehen nach dem DRP. 608664 der Friedrich Krupp A. G. (1935) (Österr. P. 130627, Brit. P. 376836) aus Bor in Mengen von über 50 Proz. und einem Metall oder einer Metalllegierung als Zusatzstoff, dessen bzw. deren Schmelzpunkt über 1000° C liegt.

Von R. Walter wird folgendes Verfahren zur Herstellung von Hartlegierungen durch Pressen und nachträgliches Sintern einer Mischung von W-Karbid und Hilfsmetallen vorgeschlagen (DRP. 608772, 1935): Man verwendet als Ausgangsmaterial eine feinpulverige Mischung von mindestens 50 Proz. und weniger als 80 Proz. Wolframkarbid, 5—30 Proz. Cr, Wolfram oder Molybdän und als Rest Fe, Mangan, Nickel oder Co. Das Wolframkarbid kann ganz oder teilweise durch nitriertes Wolframkarbid ersetzt werden.

Das DRP. 611680 der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft (1935) betrifft die Herstellung einer Diamantstaub enthaltenden Sinterlegierung oder von geformten Gegenständen, z. B. Werkzeugschneiden, aus einer solchen Legierung. Erfindungsgemäß wird der Diamantstaub in einer harten Sinterlegierung, insbesondere aus Wolframkarbid, mit einem Zusatzmetall der 8. Gruppe, z. B. Kobalt, verteilt und die Grundmasse unter Druck bei einer derart niederen Temperatur, insbesondere bei 1350—1380° C und etwa 70 kg pro qcm Druck gesintert, daß der Diamantstaub, dessen Anteil vorzugsweise 20—25 Volumsprozente beträgt, keine Veränderung erfährt.

Von der gleichen Firma stammt der Vorschlag (DRP. 618125, 1935), bei der Herstellung von Hartlegierungen durch Sintern unter Druck im Vakuum mittels elektrischen Stromes zur Verringerung des elektrischen Widerstandes der pulverförmigen Ausgangsstoffe vor dem Einschalten des elektrischen Heizstromes von niedriger Spannung einen vorzugsweise mit hoher Gleichspannung geladenen Kondensator durch die Pulversäule hindurch zu entladen. Der elektrische Heizstrom wird nach einer bestimmten, von der Einstellung eines Widerstandes, der Kapazität eines Kondensators und der Charakteristik einer Entladungsröhre abhängigen Zeit selbsttätig unterbrochen. Die Preßform zur Durchführung des Verfahrens besteht aus nichtleitendem Stoff, vorzugsweise Glas oder Porzellan.

Im DRP. 622347 der Friedrich Krupp A. G. (Österr. P. 149197, Brit. P. 376912, 1935) ist ein Verfahren zur Herstellung von Hartmetallegierungen für Arbeitsgeräte und Werkzeuge aus Wolframkarbid mit einem Hilfsmetall wie Fe, Ni oder Co beschrieben, wobei fein gepulvertes Wolframkarbid mit etwa 3—7 Proz. C mit fein gepulvertem Hilfsmetall bis 25 Proz. und bis 40 Proz. fein gepulvertem Titankarbid gemischt, zu Formen gepreßt und gesintert oder gleichzeitig mit dem Pressen gesintert wird.

Gemäß dem Verfahren der Allgemeinen Elektrizitäts-Ges. (DRP. 622823, 1935) zur Herstellung von Schneidwerkzeugen, bei denen harte Schneidteilchen, z. B. aus Diamant, in eine tragende Grundmasse aus sinterungsfähigen Stoffen eingebettet sind, wird in eine dem Profil des Schneidwerkzeuges entsprechende Form aus widerstandsfähigem Werkstoff, z. B. Kohle, eine plastische zähe Masse, z. B. Stärkekleister, mit gleicher Schichthöhe aufgetragen, in welche die Schneidteilchen bis zum Berühren der Formwand eingebracht werden. Der übrige Teil der Form wird mit einer sinterungsfähigen Masse, die aus ungefähr 34 bis 75 Proz. Co, 13—16 Proz. Cr und 5—40 Proz. W oder Mo besteht, und welche nach erfolgter Sinterung als Grundmasse für die Schneidteilchen dient, gefüllt. Auf diese Grundmasse wird vor oder gleichzeitig mit der Sinterung ein so hoher Druck ausgeübt, daß die Schneidteilchen allseitig dicht von der Sintermasse umgeben sind.

Die Erfindung von A. Karst zur Herstellung von Werkstücken aus Wolframkarbid oder ähnlichen Hartmetallen mit auf dem pulverförmigen Hartmetall niedergeschlagenem Hilfsmetall besteht darin (DRP. 626316, 1936), daß das Hilfsmetall zur Erhöhung der Plastizität als Amalgam aufgebracht wird. Das Hilfsmetall kann auch zunächst aus Karbonylen aufgebracht und dann amalgamiert werden. Hierauf wird die Masse unter Pressen verformt und während oder nach dem Pressen zwecks Entfernung des Quecksilbers erhitzt.

Das Verfahren zur Herstellung von Werkstücken großer Härte, wie z. B. Werkzeugschneiden, wird nach dem DRP. 627862 (1936; Zusatz zu DRP. 611860) der Allgemeinen Elektrizitäts-Ges. in der Weise ausgeführt, daß man eine durch Sintern hergestellte Hartmetallschneide aus Wolframkarbid und Co mit Diamantteilchen in einem tragenden Grundkörper oder Schaft des Werkzeuges aus Wolframkarbid und Co einbettet. Man stellt aus gepulvertem Wolframkarbid und Co durch Pressen einen tragenden Grundkörper oder Schaft des Werkzeuges her, hebt von diesem den wirksamen, schneidenden Teil ab und ersetzt diesen durch eine gepulverte Mischung aus Wolframkarbid, Co und Diamantstaub. Hierauf wird dieser Körper im ganzen unter Druck von etwa 70 kg pro qcm und etwa 1350° C gesintert.

Im DRP. 627980 (Österr. P. 144356, Brit. P. 426600, Franz. P. 778137, 1936) der Siemens & Halske A. G. ist ein Verfahren zur Herstellung von gesinterten Körpern, insbesondere Hohlkörpern, aus schwer schmelzenden Metallen oder aus Hartmetallen, die zum wesentlichen Teil ein metallisches Karbid, Borid, Nitrid usw. enthalten, beschrieben. Bei diesem Verfahren wird dem zur Herstellung verwendeten Pulvergemisch ein Elektrolyt in dem Maße zugefügt, daß man eine verhältnismäßig dünnflüssige, gießbare Masse erhält. Die Masse wird in saugfähige Formen gegossen, und der sich an den Wänden der Form absetzende Hohlkörper nach dem Trocknen gesintert. Das Verfahren kann auch zur Herstellung von Hohlkörpern aus reinen Metallen wie W, Mo, Ta usw. angewendet werden. Der Elektrolyt besteht aus einer wässerigen Lösung von alkalischen oder sauren Salzen, die Form zweckmäßig aus Gips.

Zur Erzielung einer großen Warmhärte und Verschleißfestigkeit von Hartlegierungen schlägt R. Walter im DRP. 629794 (Österr. P. 138630, 1936) vor, als Ausgangsmaterial eine feinpulverige Mischung von mindestens 80 Proz. W-Karbid, etwa 5—19 Proz. Cr, W oder Mo, einzeln oder gemischt und als Rest in einer Mindestmenge von etwa 1 Proz. Fe, Mn, Ni oder Co, einzeln oder gemischt, zu verwenden. Das W-Karbid kann ganz oder teilweise durch nitriertes W-Karbid

ersetzt werden. Die Mischung wird durch Pressen und Sintern verfestigt.

Der Firma Gebrüder Böhler & Co. A. G. ist im DRP. 641164 (Österr. P. 144222, 1937) ein Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Metallkarbidlegierungen geschützt, das darin besteht, daß das Karbidpulver kalt gepreßt und der Preßling ohne vorherige Sinterung mit dem leichter schmelzenden Metall (Legierung) getränkt wird.

Gemäß einem Vorschlage der Firma Krupp A. G. im DRP. 648636 (1937) werden Sinterlegierungen durch Erhitzen eines Gemisches einerseits von Karbonylmetallen, wie z. B. Karbonyleisen und Karbonylnickel, und anderseits Salzen organischer Säuren, insbesondere Azetate, deren Metalle mit den Metallpulvern Legierungen zu bilden vermögen, wie z. B. Manganazetat, ohne besondere Reduktionsbehandlung auf Sintertemperatur hergestellt.

Im DRP. 650001 der Friedrich Krupp A. G. (1937), Zus. zu DRP. 622347, sind gesinterte Hartmetallegierungen folgender Zusammensetzung beschrieben: 0,2—40 Proz. Titannitrid, Titanborid, Titansilizid, einzeln oder in Mischung, 0,2—25 Proz. Fe, Ni oder Co, Rest W-Karbid mit etwa 3—7 Proz. C. Ein Teil des Titannitrits, Titanborids oder Titansilizids kann durch Titankarbid ersetzt sein.

Das DRP. 650071 der Friedrich Krupp A. G. (1937) betrifft die Verwendung von gesinterten Legierungen, die aus 1—5 Proz. Titankarbid, 25—40 Proz. eines Metalles der Eisengruppe wie Co, Ni oder Fe, Rest Wolfram- oder Molybdänkarbid bestehen, als Werkstoff zur Herstellung solcher Gegenstände, die durch spanlose Verformung erzeugt werden, wie z. B. Bleche, Bänder oder Drähte. Derartige Gegenstände, wie z. B. Messer und Rasierklingen, werden durch Pressen und Sintern des Ausgangspulvers und spanlose Verformung in die gewünschte Form gebracht.

Von der Heräus Vakuumschmelze A. G. und W. Rohn wird ein Verfahren zur Herstellung von Werkzeugen aus harten Pulvern, wie Karbiden, Boriden, Siliziden, Titaniden, schwer schmelzbarer Metalle unter Zusatz eines Überschusses an niedriger schmelzenden Metallen oder Legierungen vorgeschlagen (DRP. 655932, 1938), das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Rohformlinge bei einer über der Schmelztemperatur des Zusatzmetalles oder der Zusatzlegierung liegenden Temperatur einem solchen Druck unterworfen werden, daß der Überschuß an Zusatzmetall und der Zusatzlegierung ausgepreßt wird. Die Rohformlinge können auch mit einem Pulver umhüllt werden, das unabhängig vom eigentlichen Preßdruck regelbar unter Druck gesetzt werden kann. Als derartiges Pulver kann ein Metall mit einem niedrigeren Schmelzpunkt verwendet werden.

Im DRP. 659917 (1938) der Friedrich Krupp A. G. sind gesinterte Hartmetallegierungen beschrieben, die aus einem Nitrid mit einer Mindestmenge von 1 Proz. und gleichzeitig einem Borid mit einer Mindestmenge von ebenfalls 1 Proz. der Elemente W, Mo, Ti, Ta, Zr, V, Nb bestehen, wobei der Nitridanteil weniger als etwa 50 Proz. beträgt. Die Hartmetallegierung enthält auch ein hochschmelzendes Karbid in einer Menge von weniger als 20 Proz. und ein Hilfsmetall von verhältnismäßig niedrigem Schmelzpunkt in einer Menge bis zu etwa 25 Proz.

Österreichische Patentschriften.

In dem Österr. P. 94522 der Lohmann Metall G. m. b. H. (1923) ist ein Verfahren zur Herstellung von Formstücken aus W- oder Mo-Karbid beschrieben, das darin besteht, daß man aus den feingepulverten Karbiden durch Pressen und Formen aus Kohlenstoff Formstücke herstellt und diese mit den Kohleformen in einem Ofen beliebiger Bauart bis dicht an den Schmelzpunkt der Karbide erhitzt, bis Kristallisieren eintritt. An Stelle der Kohleformen können auch gewöhnliche Formen verwendet werden. Zur Erzielung nicht kristallinischer, also amorpher, für einige Zwecke besser geeigneter Formstücke aus Karbid wird die Erhitzung nicht bis zur Bildung von Kristallen, sondern nur bis zur teigartigen, d. h. plastischen Beschaffenheit des Karbides durchgeführt. Zwecks sicherer Vermeidung des Kristallisierens werden dem gepulverten W-Karbid einige Prozente an Molybdän in Form von Metall, Oxyd oder Karbid zugesetzt.

Der Firma Friedrich Krupp A. G. sind im Österr. P. 111835 (Brit. P. 279376, 1928) gesinterte Hartlegierungen für Werkzeuge und Arbeitsgeräte geschützt, deren erfinderisches Merkmal darin besteht, daß ihr Bruch infolge der Verwendung entsprechend fein zerkleinerter Ausgangsstoffe bei einer etwa 50fachen Vergrößerung keine Poren erkennen läßt. Bei der Herstellung wird die Zerkleinerung der Ausgangsstoffe bis zu einer Korngröße von mindestens 0,0001 mm getrieben. Das Schwermetall, z. B. W und das weichere Metall, z. B. Fe, Ni oder Co wird jedes für sich bis zur Erzielung einer Korngröße kleiner als 0,0001 mm gemahlen, das Schwermetall sodann karburiert, das so erzeugte Karbid wieder bis zur Erzielung der oben angegebenen Korngröße gemahlen, das gemahlene Karbidpulver mit dem Pulver des weicheren Metalles innig gemischt, zu einem Preßkörper geformt und hernach gesintert. Vor dem Formen zu Preßkörpern wird die Mischung der beiden Pulver vorteilhaft einem weiteren Mahlvorgang von sehr langer Dauer, z. B. von mindestens 50 Stunden unterworfen.

Von derselben Firma werden im Österr. P. 111836 gesinterte Hautlegierungen aus Schwermetallkarbiden, die vollkommen graphitfrei sind, für Werkzeuge und Arbeitsgeräte empfohlen. Dabei erfolgt die Karburierung des Schwermetall-, z. B. Wolframpulvers bei geringem Überschuß an C im gasgeheizten Graphittiegel bei oxydierender Atmosphäre.

Zur Herstellung von Metallegierungen aus Metallkarbiden mit niedriger schmelzenden Metallen für Arbeitsgeräte, Werkzeuge, Ziehsteine, Preßformen usw. erfolgt nach dem Vorschlage von W. Hasselbach (Österr. P. 131092, 1932) die Legierung mit solchen Metallen, die durch Elektrolyse gewonnen wurden.

Das Verfahren zur Herstellung von Werkzeugen aus homogenen Legierungen von großer Härte durch Schmelzen, Pulvern und Sintern der aus Verbindungen der schwer schmelzenden Metalle mit Kohlenstoff, Bor oder Silizium bestehenden Legierung der Firma Friedrich Krupp A. G. besteht darin (Österr. P. 135522, 1933), daß der erschmolzenen Legierung durch schnelle Abkühlung ein feinkörniges Gefüge gegeben wird, das bei dem nachfolgenden Sintern dadurch erhalten bleibt, daß man das Sintern unterhalb der Temperatur vornimmt, bei der die durch die Wärmebehandlung erzielte Struktur des Feingefüges nachteilig beeinflußt wird.

Gemäß dem Vorschlage der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft im Österr. P. 136255 (1934)

wird zur Herstellung von Hartmetallegierungen, insbesondere für Schneidwerkzeuge aus einem Karbid eines hochschmelzenden Metalles der 6. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere W-Karbid, und aus einem Metall der Eisengruppe, insbesondere Co als Hilfsmetall, derart vorgegangen, daß mehr als 20 Proz. an zusätzlichem Hilfsmetall verwendet werden, eine Sinterungstemperatur zwischen 1300 und 1450° C und ein Druck von etwa 70 kg pro qcm zur Anwendung kommen.

Nach einem weiteren Vorschlage derselben Firma im Österr. P. 136284 (1934) zur Herstellung von Hartlegierungen werden die Ausgangselemente, gegebenenfalls auch in gepulvertem Zustande, mit einem Kunstharz, insbesondere einem Kondensationsprodukt von Phthalsäureanhydrid und Glyzerin als Bindemittel, das man durch Erhitzen des Formlings vor dem Sintern verdampft, geformt, gesintert und unter Druck und Hitze behandelt. Die so hergestellten, gesinterten Werkzeuge können auch geschmiedet werden, wobei das Schmieden zwischen hochhitzebeständigen Metallblöcken, beispielsweise aus W, vorgenommen wird. Zwecks Erhitzung des Werkstückes schickt man einen elektrischen Strom durch die Metallblöcke und das Werkstück. Einer Mischung von 3—10 Proz. C, 5—25 Proz. Co und W in restlicher Menge werden etwa 2 Proz. Kunstharz als Bindemittel zugesetzt. Zur Durchführung des Erhitzens und Sinterns in einer Schutzgasatmosphäre besteht die Wandung des Behälters, das die zu behandelnde Mischung enthält, aus einem Material, das für das durch die Wandungen zugeführte Schutzgas durchlässig ist und mit dem Schutzgas derart reagiert, daß eine Reaktion zwischen Schutzgas und einem Bestandteil der Ausgangsmischung ausgeschlossen und so eine Änderung der chemischen Zusammensetzung derselben verhindert ist. Vorzugsweise wird ein Behälter mit kohlenstoffhaltiger Wandung und Wasserstoff als Schutzgas verwendet.

In der Österr. P.-Schrift 136372 (Schweiz. P. 161100) der Friedrich Krupp A. G. (1934) sind gesinterte hochschmelzende Hartmetallegierungen beschrieben, die Karbide wie Wolframkarbid, Molybdänkarbid, Tantalkarbid oder Titankarbid einzeln oder gemischt und bis zu 25 Proz. niedriger schmelzende Hilfsmetalle wie Fe, Co, Ni, Mn od. dgl. enthalten. Als Hauptbestandteil enthalten die Hartmetallegierungen mindestens 50 Proz. Silizide oder Boride, einzeln oder gemischt.

Den Gegenstand des Österr. P. 136839 (Schweiz. P. 158584, Franz. P. 716659, Brit. P. 387684) der Gebr. Böhler & Co. A. G. (1934) bildet eine gesinterte Hartlegierung für Werkzeuge und Arbeitsgeräte, die aus mindestens einem der Elemente Si, Zr, Ti, Ce oder Th und Kohlenstoff als Hauptbestandteil im Ausmaße von mindestens 25 Gewichtsprozenten und aus Elementen der Chromgruppe (Cr, Mo, W) und (oder) Eisengruppe (Fe, Co, Ni, Mn) bestehen. Dieses Hartmetall ist also nicht auf Wolframkarbide aufgebaut. Der Gesamtvolumenanteil der Elemente C, Si, Zr, Ti, Ce und Th muß hierbei größer sein als der Volumenanteil der Summe der Elemente der Chrom- oder Eisengruppe. Als besonders geeignet wird eine Hartlegierung bezeichnet, die aus Titankarbid und Elementen der Chrom- und (oder) Eisengruppe sowie gegebenenfalls aus Karbiden der Chromgruppe besteht.

Das Österr. P. 137318 von J. Oppenheimer und der N. V. Molybdenum Co. (1934) betrifft ein Verfahren zur Verbindung von Hartmetallkörpern mit Teilen aus anderen Metallen, insbesondere zur Verbindung von Werkzeugschneiden aus Hartmetallen mit einem Werkzeugschaft aus Stahl. Erfindungsgemäß wird nach der erfolgten Vereinigung der einzelnen Teile durch Löten, Pressen u. dgl. entweder der ganze Körper oder sein Hartmetallbestandteil auf die kritische Temperatur, die zwischen etwa 800 bis 1250° C liegt, erhitzt und darauffolgend schnell oder langsam, kontinuierlich oder stufenweise abgekühlt.

Die Hartmetallegierung nach dem Österr. P. 138245 von denselben Erfindern (1934) enthält neben 3—25 Proz. eines oder mehrerer Hilfsmetalle wie Kobalt, Nickel oder Eisen Aluminiumkarbid allein oder neben einem oder mehreren Karbiden des W, Mo, Ti, Mn, Ta, V, Zr, Si. Außerdem kann noch 0,5 bis 2 Proz. Ca oder Al, Cr sowie etwa 2 Proz. Mo enthalten sein. Bei der Herstellung des Hartmetalles durch Mischen und darauffolgendes Pressen und Sintern oder Schmelzen eines oder mehrerer Karbide mit einem oder mehreren Hilfsmetallen wird während der Erhitzung die Pressung allmählich oder stufenweise geändert, insbesondere erhöht. Nach der Sinterung oder Schmelzung wird die Pressung solange konstant gehalten, bis der Körper auf oder unter einen Temperaturbereich von 800—1250° C abgekühlt ist.

Die Hartlegierung der Vereinigten Edelstahl A. G. (Österr. P. 138248, 1934), die für Werkzeuge verwendet werden soll, enthält neben Hilfsmetallen in der Hauptsache Mischkristalle mindestens zweier Karbide des W, Mo, Ti, Zr, Si, B, V. Die Ausgangskarbide sind in den Mischkristallen in einem annähernd größter Härte der letzteren entsprechenden Mischungsverhältnis anwesend. Die Überführung der Ausgangskarbide in die Mischkristalle erfolgt durch eine Hitzebehandlung, worauf die Mischkristalle mit beschränkten Mengen des Ni, Co, Cr, Fe, V oder anderer Hilfsmetalle durch Hitzebehandlung, gegebenenfalls nach vorangehender Formgebung durch Pressen, legiert werden. Die Hitzebehandlung erfolgt unterhalb der Schmelztemperatur im Vakuum durch elektrische Induktion (Hochfrequenz).

Gemäß einem Vorschlage der Friedrich Krupp A. G. im Österr. P. 138620 (1934) werden Formkörper für Werkzeuge aus schwer bearbeitbaren Stoffen wie Karbiden, deren Legierungen u. dgl. durch Pressen und Sintern eines mit einem erstarrungsfähigen Bindemittel vermischten pulverförmigen Ausgangsmateriales in der Weise hergestellt, daß der Preßkörper nach Erstarren des zugegebenen Bindemittels und vor dem Sintern bei hoher Temperatur durch mechanische Bearbeitung in die Endgestalt übergeführt wird. Es kann auch ein gepulvertes, leicht schmelzbares Bindemittel mit dem Ausgangspulver vermischt werden, das während oder nach dem Pressen durch gelinde Wärmeeinwirkung in einen klebefähigen oder verkittungsfähigen Zustand übergeführt wird.

Gemäß dem Österr. P. 139093 (Schweiz P.. 169094, Brit. P. 408716, USAP. 1996220) der Fagersta Bruks Aktiebolag werden Werkzeuge aus harten Metallverbindungen, wie beispielsweise Karbiden, Nitriden u. dgl., mit Zusatzmetallen wie Eisen, Kobalt, Kupfer u. dgl. dadurch hergestellt, daß das Gemisch vor und nach dem Pressen der Einwirkung von Chemikalien ausgesetzt wird, so daß gegebenenfalls bei schwacher Wärmebehandlung ein fest zusammenhängendes und gut bearbeitbares Formstück erhalten wird, das nach der mechanischen Bearbeitung einer Erschütterung bei hoher Temperatur unterwor-

fen wird. Beispielsweise wird das Pulvergemisch mit Salmiaklösung befeuchtet oder mit etwas trockenem Salmiak vermischt. Das Formstück kann auch zwischen Pressung und Bearbeitung einer Erhitzung bis auf höchstens 600° C, zweckmäßig 400—500° C, ausgesetzt werden. Nach der Wärmebehandlung wird es einer Nachpressung unter Anwendung stärkeren Drucks, wie beispielsweise 10000 atm pro qcm ausgesetzt, sodann bearbeitet und schließlich einer Endsinterung unterworfen.

Nach dem Verfahren der Fansteel Products Co. (Österr. P. 140549, Schweiz. P. 158002, Brit. P. 375854, 1935) wird zwecks Herstellung von praktisch unporösen gesinterten Hartlegierungen aus Karbiden oder Boriden schwer schmelzender Metalle mit Hilfsmetallen, z. B. von gesinterten Tantalkarbid-Nickellegierungen jeder der Legierungsbestandteile vor und (oder) nach seiner Beimischung zu den anderen Bestandteilen, vorzugsweise im Vakuum, auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher Porosität und Brüchigkeit der Legierungen verursachende Verunreinigungen und Gase ausgetrieben werden. Während der ganzen Dauer des Erzeugungsvorganges wird das Eindringen derartiger Verunreinigungen und Gase vermieden. Man kann auch das gepulverte Metalloid nach einer Vorerhitzung zum Zwecke der Entfernung von Verunreinigungen und Entgasung in Mischung mit den gepulverten schwer schmelzbaren Metallen auf Temperaturen erhitzen, die unter dem Schmelzpunkt der zu bildenden Karbide oder Boride liegen, das so erhaltene Karbid oder Borid nach weitgehender Zerkleinerung im Vakuum oder in einer reduzierenden Atmosphäre erhitzen, die gepulverten Hilfsmetalle zusetzen und abermals mahlen. Dieses Pulver wird unter hohem Druck zu einem Preßkörper verfestigt, der dann mechanisch bearbeitet und vorzugsweise im Vakuum bei einer Temperatur von etwa 1350—1400° C gesintert wird. Die Bestandteile der Legierung (Boride oder Karbide) können in einer Kugelmühle gemahlen werden, deren Kugeln aus Hilfsmetall, z. B. Nickel, bestehen, wobei die nötige Menge Hilfsmetalle aus den Kugeln der Mühle erodiert wird.

Gemäß einem Vorschlage von G. Boecker im Österr. P. 142076 (1935) werden Formstücke aus Hartmetallegierungen in der Weise hergestellt, daß das feingemahlene und angefeuchtete Gemisch der Legierungskomponenten mit Hilfe eines kräftigen Preßluftstrahles oder durch gleichzeitiges Schütteln oder Stampfen in die Form gebracht, gegebenenfalls zur Erzielung der Endform mechanisch bearbeitet und schließlich einer einmaligen Sinterbehandlung unterworfen wird. Dabei werden die fertig geformten Stücke je nach Wandstärke und Legierung 2—10 Stunden, zweckmäßig in einer Bettung von Metallpulver, dem ammoniakabgebende Chemikalien beigemengt sein können, einer Temperatur von über 1300° ausgesetzt. Die Hartlegierung selbst enthält außer Ti und bis zu 20 Proz. Co noch bis zu 50 Proz. B oder (und) bis zu 30 Proz. Si sowie gegebenenfalls noch bis zu 50 Proz. eines oder mehrerer der Metalle Mg, Al, V und Be. Ti oder B oder beide Elemente können ganz oder teilweise durch W ersetzt sein. Auch Eisen kann bis zu 2 Proz. anwesend sein.

Nach dem Verfahren des Österr. P. 143627 (1935) von A. Kratky (Brit. P. 446063, Franz. P. 805985, USAP. 2076952) werden Hartmetallegierungen aus Karbiden, Nitriden oder deren Gemischen, gegebenenfalls unter Zusatz von Metallen oder Metalloiden und von Hartkörpern wie Siliziumkarbid, Kunstkorund, Diamant u. dgl. als Einschlußmaterial, in der Weise hergestellt, daß die Mischung der Legierungsbestandteile in hoch erhitztem Zustande in einzelnen dünnen Schichten auf einer Unterlage von Eisen, W, Kohle u. dgl. übereinandergepreßt und der fertige Körper entweder von der Unterlage abgelöst oder mit dieser verschweißt verwendet wird. Vorteilhaft arbeitet man in einer Schutzgasatmosphäre wie Leuchtgas, Wasserstoff oder im Vakuum oder abwechselnd in Schutzgasatmosphäre und Vakuum. An Stelle der Metalle können der Ausgangsmischung Metallverbindungen zugesetzt werden, die während des Herstellungsprozesses zu Metallen reduziert werden.

Der Firma Gebr. Boehler & Co A. G. ist durch das Österr. P. 144572 (1936) eine gesinterte Hartmetallegierung aus hochschmelzenden Hartstoffen wie Karbiden, Nitriden, Boriden der Elemente der 4., 5. oder 6. Gruppe der periodischen Systeme und einem bis 30 Proz. betragenden Zusatz niedriger schmelzender Hilfsstoffe geschützt, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der niedrig schmelzende Hilfsstoff aus Eisen- und (oder) Mangankarbid bzw. aus nitriertem Eisen- und (oder) Mangankarbid besteht. Die Hartmetallegierung kann auch bis zu 10 Proz. Cu oder dessen Legierungen mit Ni oder Co enthalten. Vorteilhaft besteht sie aus 80 Proz. Ti-Karbid, 8 Proz. Ti-Nitrid, 10 Proz. Eisenkarbid und 2 Proz. Mn-Karbid oder aus 42 Proz. W-Karbid, 16 Proz. Mo-Karbid, 32 Proz. Ti-Karbid, 8 Proz. nitriertem Fe-Karbid und 2 Proz. nitriertem Mn-Karbid oder schließlich aus 48 Proz. W-Karbid, 11,5 Proz. Mo-Karbid, 27 Proz. Ti-Karbid, 2 Proz. Cr-Karbid, 6,3 Proz. Fe-Karbid, 1,2 Proz. Mn-Karbid, 1 Proz. Ni und 3 Proz. Cu, wobei Fe- und Mn-Karbid im freien oder nitriertem Zustande verwendet sein können.

Das Verfahren zur Herstellung von Hartmetallegierungen aus Karbiden, Nitriden oder deren Gemischen von A. Kratky (Österr. P. 144642, 1936) besteht darin, daß ein hartes Einschlußmaterial wie Diamant, Bor od. dgl. vor dem Mischen mit dem Skelettmaterial zwecks Herstellung von Preßlingen, die nachher einer Druckbehandlung mit oder ohne Erwärmung oder einer Sinterung unterworfen werden, mit einer dünnen Metallschicht oder Metallhaut allein oder mit einer Kohlenstoffschicht, auf die dann die Metallschicht aufgetragen wird, überzogen wird. Das Verfahren kann z. B. derart ausgeführt werden, daß das pulverisierte Einschlußmaterial durch Glühen in einem kohlenstoffhaltigen Gas oder Dampf, wie z. B. Benzindampf, gegebenenfalls verdünnt mit einem oder mehreren anderen Gasen, behandelt wird.

Gemäß einem Vorschlage der Firma Gebr. Boehler & Co A. G. im Österr. P. 144644 (1936) werden gesinterte Hartmetallegierungen mit 10 bis 30 Proz. Titankarbid, 62—87 Proz. Wolframkarbid, von dem bis zu 20 Proz. durch Molybdänkarbid ersetzt werden können, und 2—10 Proz. niedriger schmelzenden Hilfsmetallen wie Fe, Co, Ni, Mn, Cr oder Cu wie folgt hergestellt: Die zu sinternde Mischung, welche die einzelnen Karbidstoffe in Form von niedriger und höher gekohlten Karbidgemischen enthält, wobei der Kohlenstoffgehalt der einzelnen Karbidstoffe jeweils etwa 15—20 Proz. unter der dem kohlenstoffreichsten Karbid des betreffenden Metalls stöchiometrischen Kohlenstoffmenge liegt, hat einen Kohlenstoffgehalt der Gesamtlegierung bei dem niedrigsten Anteil von 10 Proz. Titankarbid, von etwa 6 Proz. C und bei dem höchsten Anteil von 30 Proz. Titankarbid von etwa 9 Proz. C.

Im Österr. P. 144828 (Brit. P. 426506) derselben Firma (1936) ist ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Ausgangsstoffe für gesinterte Hartmetallegierungen beschrieben, bei welchem die Karbide in stufenweiser Karburierung gewonnen werden. Zwischen den einzelnen Brennstufen wird eine Feinstmahlung vorgenommen, so daß ein Kornwachstum bei den einzelnen Erhitzungsvorgängen vermieden wird und das Korn selbst in weicher feinmahliger amorpher Form erhalten wird. Die als Bindemittel verwendeten niedriger schmelzenden Hilfsmetalle werden in stufenweiser Reduktion bei hoher Strömungsgeschwindigkeit des reduzierenden Gases gewonnen, so daß ein außerordentlich feines, spezifisch leichtes, voluminöses Metallpulver erhalten wird.

Das Verfahren zur Herstellung von Hartkarbiden, Hartnitriden und Hartmetallegierungen von A. Kratky (Österr. P. 144896, 1936) ist dadurch gekennzeichnet, daß 2 stabförmige Preßhämmer parallel oder annähernd parallel zueinander angeordnet, mittels angepreßter oder damit verbundener Zwischenstücke derart elektrisch hintereinander geschaltet werden, daß die freien Enden der Stäbe an ihren Polen mit der elektrischen Zuleitung fest verbunden werden können, um ein Abreißen der Stäbe durch Kontraktion bei der Glühung zu vermeiden. Das Anpressen bzw. Nachrücken des Zwischenstückes erfolgt bei der Kontraktion durch die Schwerkraft, in dem beide Preßstäbe schräg gelagert sind, und das Zwischenstück an den oberen freien Enden der Stäbe aufgebracht wird.

Im Österr. P. 145675 der Gebr. Boehler & Co A. G. (1936) ist eine gesinterte Hartmetallegierung beschrieben, bei welcher die in einer Menge von 8 bis 95 Proz., vorzugsweise über 20 Proz. vorhandene Titankarbidkomponente einen Kohlenstoffgehalt von weniger als 14 Proz., vorzugsweise 11 Proz., aufweist, also annähernd der Formel Ti_2C (Titansubkarbid) entspricht. Als Hilfsmetalle werden Berylliumlegierungen, z. B. Ni- oder Cu-Be-Legierungen mit 2 bis 7 Proz. Be verwendet. Bei der Herstellung der Hartmetallegierungen werden diese nach der Sinterung bei erhöhter Temperatur einer Verformung durch Schmieden, durch mehrere Schläge oder durch Pressung unterworfen.

Die Vereinigten Edelstahlwerke A. G. haben im Österr. P. 145802 (1936) ein Verfahren zur Herstellung eines gesinterten Hartmetalles für Werkzeuge, Zieheisen u. dgl. vorgeschlagen, bei welchem eine Mischung von feingepulvertem W und (oder) Mo mit einem oder mehreren Karbiden der Metalle Ta, Nb, V unter Druck von 280 kg pro cm^2 der Einwirkung von Hochfrequenzwirbelströmen bei einer Temperatur von etwa 2000° C unterworfen wird, bis die Teilchen der Mischung miteinander verfritten.

Die gesinterte Hartmetallegierung der Gebr. Boehler & Co. A. G. (Österr. P. 145807, 1936) besteht aus Titankarbid mit Elementen oder mehreren Metallen der 6. Gruppe wie Cr, Mo, W und 5—20 Proz. einer niedriger schmelzenden Bindelegierung, welche 60—20 Proz. Cu und 40—80 Proz. Fe, Co, Ni oder Mn enthält. Bis zu 60 Proz. des Cu kann durch Ag ersetzt sein. Außerdem können die Bindelegierung als Versteifungsmittel hochschmelzende Metalle, z. B. bis zu 10 Proz. Metalle der Cr-Gruppe (Cr, Mo, W), 0,2 bis 5 Proz. Be oder Al zugesetzt werden.

Eine Tantalkarbid enthaltende Hartlegierung, insbesondere für die Herstellung von Schneidwerkzeugen, ist von der Fansteel Products Co. im Österr. P. 146159 (1936) vorgeschlagen worden. Die Legierung enthält 3—15 Proz. eines Metalles der Eisengruppe, vorzugsweise Ni als Hilfsmetall und 85 bis 97 Proz. Tantalkarbid von der Zusammensetzung 93,8—95 Proz. Tantal und 5—6,2 Proz. C. An Stelle von Tantalkarbid kann eine gleiche Menge von Tantalborid von der Zusammensetzung 94—97 Proz. Ta und 3—6 Proz. Bor enthalten sein.

Eine gesinterte harte Metallegierung für Arbeitsgeräte und Werkzeuge, insbesondere Ziehsteine, ist im Österr. P. 149197 der Friedrich Krupp A. G. (Schweiz. P. 163062, Brit. P. 376912, 1937) geschützt. Sie besteht aus mindestens 50 Proz. Wolframkarbid mit etwa 3—7 Proz. C, bis zu 20 Proz. Fe, Co oder Ni und bis zu 30 Proz. Vanadinkarbid oder Tantalkarbid, einzeln oder gemischt.

Nach dem Verfahren des Österr. P. 149558 der Gebr. Boehler & Co. A. G. (1937) werden gesinterte Hartlegierungen aus Titankarbid mit einem oder mehreren Metallen der 6. Gruppe des periodischen Systems oder Karbide solcher Metalle und mit niedriger schmelzenden Hilfsmetallen wie Co, Ni oder Cu in der Weise hergestellt, daß zur ersten thermischen Verfestigung der Ausgangsmittel eine Temperatur aufgewendet wird, die etwa 25—30 Proz. unterhalb der jeweiligen Fertigsinterungstemperatur liegt, so daß eine gleichmäßige Umhüllung der Karbidteilchen mit den niedriger schmelzenden Hilfsmetallen durch einen Diffusionsvorgang erfolgt und die gebrannte, völlig unmetallischen Charakter besitzende Masse verhältnismäßig leicht gebrochen und gemahlen werden kann. Zur Reinigung und Desoxydation der Pulvermischung von anhaftenden Gasen können 0,2—5 Proz. Be oder Al zugesetzt werden. Zur Erleichterung der Diffusion können auch 1—3 Proz. eines Flußmittels, wie z. B. NaF, CaF_2 oder Borsäure, zugegeben werden, die bei Sinterungstemperatur größtenteils verdampfen.

Gemäß einem Vorschlage der Vereinigten Edelstahlwerke A. G. erhält man Karbide, Karbonitride, Nitride, Boride, Silizide und Titanide für Hartlegierungen (Österr. P. 149652, Brit. P. 435754, 1937) durch Einleiten von Verbindungen der zu karburierenden usw. Elemente mit den anzulagernden Elementen oder Hineinverdampfen, Drücken oder Einführen mit Trägergasen in einen Reaktionsraum, in welchem eine gleichförmige, höher als die Schmelztemperatur einer metallischen Komponente des herzustellenden Karbids usw. liegende Dissoziationstemperatur aufrechterhalten wird. Dadurch werden die Karbide usw. im freien Raum gebildet und pulverförmig, insbesondere feinkristallin abgeschieden. Beispielsweise wird von Karbonylen ausgegangen.

Das Österr. P. 150281 der Cie. Fse. Pour L'Exploitation Des Procédés Thomson-Houston (1937) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gesinterten Hartlegierungen mit mindestens zwei harten Bestandteilen und leichter schmelzenden Hilfsmetallen. Es wird derart ausgeführt, daß an jedem der harten Bestandteile gesondert ein Hilfsmetall oder eine Hilfslegierung durch Adsorption fixiert und die so erhaltenen Produkte nach inniger Mischung gesintert werden. Dadurch werden die Körner der einzelnen Hartbestandteile in die Hilfsmetalle oder Hilfslegierungen eingehüllt, welche als feste Lösung eine Übergangsschicht zwischen den harten Körnern bilden.

Von A. Kratky ist im Österr. P. 150931 (1937) ein Verfahren zur Herstellung von Hartkarbiden und Hartnitriden sowie Hartmetallen für Arbeitsgeräte und Werkzeuge in Vorschlag gebracht worden, bei welchem

das einen hohlen Ringraum ganz oder teilweise ausfüllende Pulvergemisch durch Induktion erhitzt und durch die bei der Rotation des Hohlringes auftretende Fliehkraft verdichtet wird. Durch kontinuierliche Zufuhr kleiner Pulvermengen von einem mit dem Hohlraum des rotierenden Ringes in Verbindung stehenden Vorratsbehälter aus erfolgt eine Bildung des Hartkörpers in Ringform unter schichtenweiser Anlagerung des zugeführten Pulvers. Nach Bildung einer ersten metallischen Ringschicht kann auch eine zweite dünnere Zwischenschicht aus einem Nichtleiter, wie z. B. Magnesiumoxyd, und darauf eine zweite metallische Ringschicht gebildet werden.

Hartmetalle gemäß dem Österr. P. 151279 der Vereinigten Edelstahlwerke A. G. (1937) werden in der Weise hergestellt, daß von einem oder mehreren zunächst für sich hergestellten Karbiden von Bor, Ti, Si, Zr, Ce oder Th ausgegangen und ein oder mehrere der Metalle Ta, Mo oder W in elementarer, ebenfalls pulverförmiger Form unter Ausschluß leichter schmelzender Metalle zugesetzt werden. Die Zusammensetzung der Pulvermischung wird den molaren Mengen der Komponenten entsprechend so gewählt, daß das fertige Hartmetall zum überwiegenden Teil aus einem oder mehreren Doppelkarbiden oder Mehrfachkarbiden besteht.

Eine gesinterte Hartlegierung derselben Firma nach dem Österr. P. 152283 (1938) enthält mindestens 66 Proz. Titankarbid, bis zu 20 Proz. Hilfsmetalle metallitähnlicher Zusammensetzung und eine oder mehrere hochschmelzende Komponenten wie Wolframkarbid, Molybdänkarbid und (oder) Tantalkarbid bis zu 20 Proz.

Gemäß einem Vorschlage von A. Kratky im Österr. P. 152553 (1938) werden zur festen Verankerung von Außenschichten aus niedrig schmelzenden Metallen wie Nickel, Co, Cr, Mn, Fe oder Legierungen auf Hartmetallformstücken die Hilfsmetalle durch Glühen vor oder während der endgültigen Herstellung des Formlings in seine Oberfläche eingeführt. Beispielsweise wird die Außenschicht durch Aufpressung einer dünnen Metallpulverschicht oder Metallfolie auf den gepreßten oder vorgesinterten Hartkörperformling aufgebracht und durch Glühen mit diesem innig verbunden. Das zur Bildung der Außenschicht dienende Metall kann auch in Pulver- oder Folienform in eine Preßmatrize für den Hartkörperformling eingebracht und während des Pressens vereinigt und nachher durch Glühen gut verankert werden. Ebenso wirkt auch eine Schlagverdichtung des hocherhitzten Hartkörpergemisches.

Die im Österr. P. 153484 der Friedrich Krupp A. G. beschriebene Hartmetallegierung enthält neben Wolframkarbid 3—30 Proz. Titankarbid und 0,3 bis 10 Proz. Vanadinkarbid sowie bis zu 20 Proz. Hilfsmetalle (Co, Ni, Fe, Mn), einzeln oder gemischt, oder Legierungen von diesen mit W, Mo oder Cr, wobei der Anteil des Titankarbids stets größer ist als der an Vanadinkarbid.

Die durch Sintern hergestellte Hartmetallegierung der Allgemeinen Elektrizitäts-Ges. nach Österr. P. 153790 besteht im Karbidanteil zu mindestens 40 Proz. aus Tantalkarbid, Rest Niobkarbid. Das Niobkarbid kann ganz oder teilweise durch ein Karbid der 6. Gruppe, insbesondere W-Karbid, ersetzt sein. Das Bindemittel besteht aus Fe und Mo oder Ni und W oder W und Co oder Co und Al.

Von derselben Firma ist im Österr. P. 153791 eine gesinterte Hartmetallegierung für Arbeitsgeräte und Werkzeuge vorgeschlagen worden (1938), die mindestens zu 75 Proz. aus Niobkarbid und einem oder mehreren Metallen der Eisengruppe allein oder in Verbindung mit einem oder mehreren Metallen der Cr-Gruppe als Bindemittel besteht.

Nach dem Österr. P. 154705 (1938) der Siemens & Halske A. G. enthält die gesinterte Hartlegierung 91—94 Proz. Wolframkarbid, das ganz oder teilweise durch Molybdänkarbid oder Tantalkarbid ersetzt sein kann, 5—7 Proz. Co, 0,3—1 Proz. W, 0,5—1,5 Cr, 0,05—0,2 Proz. C.

Gemäß einem Vorschlage von P. Marth im Österr. P. 155134 (1938) werden Formkörper hoher Verschleißfestigkeit und Zähigkeit, z. B. für Schneideinsätze in Tiefbohrwerkzeugen aus Hartstoffen und Hilfsmetallen in der Weise hergestellt, daß die Hartstoffe in Gegenwart von atomarem Wasserstoff zerschmolzen, zu erkennbaren Splittern zerkleinert und zusammen mit dem Bindemetall in hitzebeständigen Formen, z. B. aus Kohle, auf Temperaturen über den Schmelzpunkt des Bindemetalls, gegebenenfalls unter Druck, oder nach vorangegangener Unterdrucksetzung, erhitzt werden.

Die im Österr. P. 155555 der Fansteel Products Co. (1939) geschützte Hartlegierung besteht aus 68—79 Proz. Wolframkarbid, 5—7 Proz. eines oder mehrerer Metalle der Eisengruppe, gegebenenfalls 3—10 Proz. W, Rest Tantalkarbid. Sie werden durch Sintern in einer Atmosphäre eines Schutzgases, das aus Wasserstoff und Stickstoff besteht, oder im Vakuum hergestellt.

Schweizerische Patentschriften.

In der Schweiz. P. 43908 der Siemens & Halske A. G. (1908) ist ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen Masse aus Nickel mit einem Metalle der Chromgruppe wie Cr, Mo, W oder U beschrieben, das darauf beruht, daß man ein Gemenge, bestehend aus Nickel und einem Metalle der Cr-Gruppe so lange auf eine Temperatur erhitzt, die unterhalb des Schmelzpunktes des angewandten Metalles liegt, bis eine homogene und duktile Masse entstanden ist. Zweckmäßig werden die beiden Metalle in gepulvertem Zustande mit Hilfe eines in der Hitze flüchtigen Bindemittels wie Paraffin zu einem plastischen Gemenge vereint. Aus diesem Gemenge werden Stäbchen geformt, die man zunächst nur soweit erhitzt, bis das Bindemittel verflüchtigt ist und die Stäbchen einige Festigkeit besitzen, worauf man das Erhitzen so lange, ohne den Schmelzpunkt de Metalles der Cr-Gruppe zu erreichen, fortsetzt, bis eine homogene duktile Masse entstanden ist.

Die in der Schweiz. P. 120304 (USAP. 1728909, 1927) der Friedrich Krupp A. G. niedergelegte Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Werkzeugen aus durch Sinterung hergestellten Hartmetalllegierungen. Dieses Verfahren besteht darin, daß Preßkörper, die aus einem Gemisch von sehr harten Pulvern, wie W-Karbid und weicheren Pulvern, wie Fe, Co oder Ni, zuerst bei einer Temperatur von ungefähr 700—1100° C zwecks Erzielung einer mäßigen Härte vorgesintert, dann durch Material wegnehmende Werkzeuge in eine der gewünschten Endform möglichst angenäherte Form gebracht und darauf zur Erzielung der größtmöglichen Härte bei höherer Temperatur fertiggesintert werden.

Nach dem Vorschlage derselben Firma im Schweiz. P. 129647 (Brit. P. 278955, 1929) soll die

gesinterte Hartmetallegierung aus einem vollkommen graphitfreien Schwermetallkarbid, insbesondere Wolframkarbid, bestehen, das den gesamten C von etwa 5,2—6,2 Proz. in gebundener Form enthält. Die Herstellung dieser Legierung erfolgt dadurch, daß ein schweres Feinmetallpulver mit reiner Kohle vermengt und einer Temperatur ausgesetzt wird, bei der der Kohlenstoff unter Bildung eines Schwermetallkarbides in das Metall hineinwandern kann, das dann unter Zugabe geeigneter Zuschläge von weicheren Metallen zu einer Legierung weiter verarbeitet wird.

Im Schweiz. P. 130203 derselben Firma (1929) ist eine gesinterte Hartmetallegierung beschrieben, die im Bruch keine Poren aufweist, deren Durchmesser größer als $^1/_{100}$ mm ist.

Das Schweiz. P. 141611 der Friedrich Krupp A. G. (Franz. P. 679531, Brit. P. 331121, 1930) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Werkzeugen aus homogenen Legierungen von großer Härte. Zunächst wird aus schwer schmelzenden Metallen, Metalloiden und Zusatzstoffen durch Schmelzen und Wärmebehandlung eine Legierung mit feinem Gefüge hergestellt, alsdann das so gewonnene Material fein gepulvert, unter Druck in Formkörper gepreßt und diese so gesintert, daß die angewandten Wärmegrade unterhalb der Temperatur bleiben, bei der die beim ersten Prozeß erzielte Struktur des Feingefüges nachteilig beeinflußt werden könnte.

Von der Deutschen Edelstahlwerke A. G. ist ein Hartmetall vorgeschlagen worden (Schweiz. P. 156813, 1932), das zumindestens 50 Proz. aus Titankarbid besteht. Als Hilfsmetall wird ein Metall der Eisengruppe verwendet. Außer Titankarbid kann noch 10—25 Proz. Wolfram-, Molybdän- oder Tantalkarbid vorhanden sein. Das Hartmetall wird in der Weise hergestellt, daß man aus dem Titankarbid enthaltenden Pulver einen Preßling formt und durch Erhitzen in Gegenwart des Hilfsmetalles gleichmäßig verfestigt. Die Erhitzung erfolgt in einer sauerstoff- und stickstoffreien Atmosphäre unterhalb des Schmelzpunktes des Hilfsmetalles.

Das Schweiz. P. 159202 der Wolfram & Molybdaen A. G. (1933) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hartmetallformstücken, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Hartmetallpulver unter allseitigem Druck zu Preßlingen preßt, diese mittels formgebender Werkzeuge zu Profilstücken von der gewünschten Form verarbeitet und durch Hochsintern der letzteren die Hartmetallformstücke erzeugt. Das Hartmetallpulver wird hierbei in einem Mantel aus elastischem Material, wie z. B. einem Schlauch aus Gummi, welcher allseitig von einem unter Druck befindlichen Medium wie Wasser umgeben ist, geformt.

In dem Schweiz. P. 159719 der Vereinigten Edelstahlwerke A. G. sind Formkörper aus Hartmetallen beschrieben, die einen Gehalt von mindestens einem Karbid und mindestens eines Elementes der 4. Gruppe des periodischen Systems von mehr wie 39 Proz. aufweisen. Diese Karbide werden mit mindestens einem Hilfsmetall in einer Menge von 5 bis 22 Proz. gemischt und dann bei erhöhter Temperatur oberhalb 1100° soweit verfestigt, daß ein mechanisch bearbeitbarer Körper erhalten wird. Hierauf wird die mechanische Bearbeitung vorgenommen und sodann die Sinterung bei gleich hoher Temperatur vollendet.

Von P. M. Mc Kenna wird im Schweiz. P. 160217 (USAP. 2039822, 1933) ein Hartmetall für Werkzeuge und Arbeitsgeräte vorgeschlagen, das zu 30—70 Proz. aus einem Karbid der ersten Reihe der 5. Gruppe des periodischen Systems und aus mindestens einem hochschmelzenden Metall der Chromgruppe besteht. Zur Herstellung des Hartmetalles wird ein hochschmelzendes Metall der Chromgruppe, wie z. B. 50 Proz. Wolframmetallpulver mit 50 Proz. Tantal- und Niobkarbidmischung vermischt und die Mischung gleichzeitig einem Druck von etwa 280 kg pro cm² und elektrischen Hochfrequenz-Induktionswirbelströmen bei einer Temperatur von ungefähr 200° unterworfen, bis die Teilchen zusammengeschweißt sind.

Eine gesinterte Hartmetallegierung, die als höher schmelzenden Bestandteil Titankarbid enthält, ist in der Schweiz. P. 161100 der Friedrich Krupp A. G. (1933) beschrieben. Außer Titankarbid kann sie noch Wolframkarbid enthalten, außerdem auch noch Titannitrid oder Titanborid.

Ein Borkarbid enthaltender Formkörper wird von derselben Firma im Schweiz. P. 161613 vorgeschlagen, der außer dem den Hauptbestandteil bildenden Borkarbid sowohl mindestens ein die Porosität herabsetzendes Hilfskarbid von einem Schmelzpunkt über 2000° wie von Si, V, W, Mo, Hf und Zr als auch gleichzeitig mindestens ein der Erniedrigung der Sinterungstemperatur und der Erhöhung der Zähigkeit und Festigkeit dienendes niedriger schmelzendes Hilfsmetall wie Ni, Co, Fe oder Cr enthält. Sowohl das Hilfsmetall als auch das Hilfskarbid sind höchstens in einer Gesamtmenge von zusammen 25 Proz. vorhanden.

In der gesinterten Hartmetallegierung für Arbeitsgeräte und Werkzeuge, die in der Schweiz. P. 161896 der Friedrich Krupp A. G. beschrieben ist, besteht der Hauptbestandteil der Legierung aus Niobkarbid. Dem Niobkarbid können noch Tantalkarbid oder Wolframkarbid oder beide zugesetzt werden.

Von der Fansteel Products Co. wird in der Schweiz. P. 162515 (Brit. P. 376299, 1933) eine harte und zähe Legierung zur Herstellung der arbeitenden Teile von Werkzeugen zur Metallverarbeitung empfohlen, die zum überwiegenden Teil aus einem Metalloid und mindestens einem schwer schmelzbaren Metall gebildet ist, während der Rest aus mindestens einem Metall der Eisengruppe besteht. Das Metalloid ist zur Gänze gebunden. Die Legierung ist von gasförmigen Verunreinigungen befreit. Sie besteht beispielsweise aus gleichen Gewichtsteilen Wolframkarbid und Tantalkarbid, legiert mit etwa 9 Proz. Nickelpulver. Sie wird in folgender Weise hergestellt: Das Metall der Eisengruppe in Pulverform wird mit der ebenfalls in einem Zustand feiner Verteilung befindlichen Metalloidverbindung eines schwer schmelzbaren Metalles der 5. Gruppe des periodischen Systems unter Ausschluß von das Sprödewerden bewirkenden Gasen gemischt. Diese Mischung wird durch Pressen in die Form eines bearbeitbaren Körpers gebracht und dann auf Sintertemperatur erhitzt.

Nach dem Vorschlage der Wolfram- und Molybdaen A. G. im Schweiz. P. 162517 soll eine geeignete Hartmetallegierung aus einem Karbid und einer zwischen 1500 und 2000° C schmelzenden Zusatzlegierung eines hochschmelzenden Metalles der 4. bis 6. Gruppe des periodischen Systems mit mindestens einem Metall der Eisengruppe in einer Menge bis zu 30 Proz. bestehen. Die Karbide bestehen aus Wolframkarbid und Tantalkarbid, während die hochschmelzende Legierung beispielsweise aus CoW oder Ni_6W besteht.

Von derselben Firma wird in der Schweiz. P. 162518 (Brit. P. 412098) ein Verfahren zur Herstellung harter Gegenstände vorgeschlagen, nach welchem Wolframkarbid, ein niedrig schmelzendes Hilfsmetall in einer Menge bis zu 20 Proz. und ein in ein hartes Nitrid umwandelbares Karbid von Metallen der 4. bis 6. Gruppe des periodischen Systems (Zr, Hf, Ta, Nb, Ti, V, Mo) in einer Menge von 2—30 Proz. enthaltendes Gemisch geformt und gesintert wird. Nach der Sinterung wird das Gemisch der Einwirkung von Stickstoff bei solchen Temperaturen unterworfen, daß die umwandelbaren Karbide mindestens teilweise in Nitride übergeführt werden.

Im Schweiz. P. 162519 derselben Firma (1933) (Brit. P. 405119) ist eine Hartmetallegierung für Werkzeuge beschrieben, die neben Wolframkarbid und einem Hilfsmetall einen Zusatz von Mischkristallen enthält, die mindestens ein hartes Karbid aufweisen. Die Mischkristalle können beispielsweise aus Titankarbid und Tantalkarbid, Niobkarbid und Titankarbid, Zirkonkarbid und Vanadinkarbid usw. bestehen. Die Legierung enthält 50—98 Proz. Wolframkarbid.

Von derselben Firma wird in der Schweiz. P. 162520 (1933) ein Verfahren zur Herstellung harter Werkzeuge vorgeschlagen, das darin besteht, daß man ein Hartmetallpulver, bestehend aus wenigstens einem harten Karbid wie von W, Mo, Ta, Ti, Nb, V, Zr oder Hf und wenigstens einem niedriger schmelzenden Metall der Eisengruppe auf eine zähe Metallegierung, wie z. B. einem Kern aus Cr-Ni-Stahl, aufschweißt und das so erhaltene Stück hoch sintert.

Das Schweiz. P. 163063 der Firma Friedrich Krupp A. G. in Essen (1933) betrifft eine gesinterte Hartmetallegierung, die als Hauptbestandteil in einer Menge von über 50 Proz. mindestens ein Silizid und als Restbestandteil mindestens ein hochschmelzendes Karbid und bis zu 25 Proz. niedriger schmelzendes Hilfsmetall enthält. Beispielsweise enthält die Hartmetallegierung 55 Proz. Titansilizid, 33 Proz. Wolframkarbid und 12 Proz. Nickel.

Ähnlich ist das Schweiz. P. 163064 derselben Firma (1933), wonach eine gesinterte Hartmetallegierung als Hauptbestandteil mindestens 50 Proz. eines Borides, mindestens ein hochschmelzendes Metall und bis zu 25 Proz. eines Hilfsmetalles enthält. Als Beispiele seien folgende genannt: 1. 62 Proz. Wolframborid, 33 Proz. Wolframkarbid, 5 Proz. Kobalt. 2. 75 Proz. Titanborid, 20 Proz. Titankarbid, 5 Proz. Nickel.

Eine borhaltige Hartmetallegierung ist von der Wolfram und Molybdaen A. G. im Schweiz. P. 163608 (1933) empfohlen worden, die neben mindestens einem harten Karbid von Metallen der 4. bis 6. Gruppe wenigstens eine Borlegierung eines Metalles der Eisengruppe in einer Menge bis zu 25 Proz. enthält.

Die gesinterte Hartmetallegierung der Firma Krupp A. G. in der Schweiz. P. 164594 (1933) enthält bis zu 90 Proz. Zirkonkarbid und als Restbestandteil noch mindestens ein weiteres hochschmelzendes Karbid und bis zu 25 Proz. eines niedriger schmelzenden Hilfsmetalles.

Von derselben Firma wird im Schweiz. P. 164596 (1933) eine Hartmetallegierung empfohlen, die mindestens ein hochschmelzendes Nitrid in einem Anteil von weniger als 50 Proz. und gleichzeitig mindestens ein hochschmelzendes Borid enthält. Beispiele: 34 Proz. Titannitrid, 60 Proz. Titanborid, 11 Proz. Nickel oder 12 Proz. Vanadiumnitrid, 78 Proz. Tantalborid, 10 Proz. Nickel.

Gemäß der Schweiz. P. 167854 der Wolfram und Molybdaen A. G. (1934) soll eine gesinterte Hartmetallegierung für Arbeitsgeräte, insbesondere für Sandstrahldüsen, neben Vanadinkarbid ein wesentlich niedriger schmelzendes Hilfsmetall der 6. Gruppe des periodischen Systems oder der Eisengruppe in einer Menge bis zu 25 Proz. enthalten. Die Legierung kann auch Hilfsmetalle sowie Vanadinkarbid und Titankarbid enthalten.

Die gesinterte Hartmetallegierung der Firma Friedrich Krupp A. G. nach dem Schweiz. P. 168785 besteht aus Zirkonkarbid und bis zu 30 Proz. Hilfsmetall wie Nickel, Fe, Mn oder Cr.

Die Erfindung der Fansteel Products Co. gemäß dem Schweiz. P. 169409 (Brit. P. 416353, 1934) bezweckt die Schaffung einer harten und zähen, insbesondere zur Herstellung von Metallbearbeitungswerkzeugen geeigneten Legierung, welche aus Tantalkarbid, Ni und W oder Mo besteht, wobei der Gehalt an W oder Mo und Ni nicht mehr als 25 Proz. der Legierung ausmacht. Die Legierung wird in der Weise hergestellt, daß ein Tantalkarbid, Ni und wenigstens ein Metall der 6. Gruppe des periodischen Systems enthaltendes Pulvergemisch auf eine Temperatur erhitzt wird (1100° C), bei der eine merkliche Schrumpfung im Vakuum beginnt. Hierauf wird die Temperatur des Gemisches im Vakuum langsam auf 1380° C erhöht, wodurch das Ni und W im Tantalkarbid durchwegs gleichförmig verteilt wird.

Von G. Boecker wird im Schweiz. P. 171084 (1934) (Franz. P. 780081, Brit. P. 422784) ein Verfahren zur Herstellung von aus einer Hartlegierung bestehenden Gegenständen vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Legierungskomponenten fein gemahlen, gemischt und angefeuchtet werden, sodann unter gleichzeitiger mechanischer Verdichtung in eine Form gebracht und einer einmaligen Wärmebehandlung durch Sintern bei einer Temperatur von über 1300° C unterworfen werden. Als empfehlenswert werden in der Patentschrift folgende Legierungen bezeichnet: 76 Proz. Ti, $14^1/_2$ Proz. Si, 9,5 Proz. Co; 45 Proz. Ti, 15 Proz. Co, 40 Proz. B; 71 Proz. Ti, 17,5 Proz. Si, 11 Proz. Co, 0,5 Proz. V; 41 Proz. Ti, 13,2 Proz. Si, 32,6 Proz. B, 12,5 Proz. Co, 0,3 Proz. V, 0,4 Proz. Mg; 70 Proz. W, 13 Proz. Si, 10 Proz. Ti, 0,5 Proz. V, 6,5 Proz. Co.

Von der Firma Wolfram und Molybdaen A. G. wird in der Schweiz. P. 174138 (1935) (Franz. P. 789969, Brit. P. 438414) ein Verfahren zur Herstellung einer gesinterten Hartmetallegierung für Werkzeuge und Arbeitsgeräte vorgeschlagen, wonach eine ein Hartkarbid und ein niedriger schmelzendes Hilfsmetall aufweisende Legierung erzeugt wird, deren Gefüge zwecks Verminderung der Wärmeleitfähigkeit eine gleichmäßige, feine Porosität mit einer Porengröße von 0,01—0,1 mm aufweist.

Im Schweiz. P. 175076 (Brit. P. 429650) der Fansteel Products Co. (1935) ist eine harte und zähe Werkzeuglegierung beschrieben, die aus 68 bis 79 Proz. Wolframkarbid und 21—32 Proz. eines säurewiderstandsfähigen Hilfsmateriales besteht, das Tantalkarbid und mindestens ein Metall der Eisengruppe aufweist.

Das Verfahren zur Herstellung von karbidhaltigen Hartmetallen der Vereinigten Edelstahl A. G. gemäß Schweiz. P. 176686 (1935) besteht darin, daß

mindestens ein den überwiegenden Teil des Pulvergemisches bildendes pulverförmiges Karbid eines Elementes der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems mit mindestens einem pulverförmigen, über 1600° C schmelzendem Metall der 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems zusammen gesintert wird, wobei das freie Metall zum Teil an das Karbid gebunden wird. Verwendet man beispielsweise zu Herstellung der Hartlegierung Titankarbid und Wolfram und formt aus diesen gepulverten Elementen durch Pressen einen Körper, der dann durch Sintern verfestigt wird, so besteht das fertige Endprodukt aus einem Doppelkarbid entweder der Zusammensetzung Ti_2C plus WC_2 oder TiWC und der Rest aus Wolframmetall.

Das gesinterte Hartmetall gemäß der Schweiz. P. 180113 der Vereinigten Edelstahl A. G. (Franz. P. 779441, Brit. P. 453824, 1936) enthält mindestens 3 verschiedene Karbide, die mindestens teilweise zu einer aus mindestens 3 Karbiden bestehenden Mischkristallart vereinigt sind. Beispielsweise enthält das Hartmetall 60—75 Proz. Wolframkarbid, 10 bis 25 Proz. Titankarbid, 1—25 Proz. Molybdänkarbid und 5—25 Proz. Hilfsmetall. Die Vereinigung der Mischkristalle zu einer einzigen Mischkristallart erfolgt durch eine Hitzebehandlung bei 1600—2600° C.

Das Verfahren zur Herstellung von gesinterten Hartmetallstücken von G. Boecker nach Schweiz. P. 181007 (Franz. P. 780081, Brit. P. 425882, 1936) besteht darin, daß aus einer Düse unter hohem Druck ein trockenes und fein pulverisiertes, mindestens einen schwer schmelzbaren und harten Stoff und mindestens ein leichter schmelzbares Hilfsmetall enthaltendes Gemenge und gleichzeitig aus einer zweiten Düse, ebenfalls unter Druck in feiner Verteilung eine als Klebemittel dienende Flüssigkeit in eine Form gespritzt wird. Das fertig geformte Formstück wird dann der Sinterung unterworfen.

Von der Duradur A. G. ist ein Verfahren zur Herstellung eines Hartmetalles im Schweiz. P. 181590 (1936) vorgeschlagen worden, das darin besteht, daß man fein gepulverte harte Grundstücke kornweise mit einem Überzug aus einem weicheren Hilfsmetall versieht, die so behandelten Grundstoffe alsdann verformt und sintert. Der Überzug aus Fe oder Cr wird entweder auf galvanischem Wege oder durch Ausfällen aus einer Lösung oder aus einer Suspension auf Wolframkarbid erzeugt.

Das Verfahren zur Herstellung eines Metallformkörpers nach dem Schweiz. P. 181866 (1936) von V. Sauter besteht darin, daß mindestens ein boridhaltiges Metall der 5. Gruppe des periodischen Systems (V, Nb oder Ta) mit bis zu 10 Proz. Ir vermengt wird, die Mischung in eine Form gepreßt und zwecks Verfestigung einem elektrischen Induktionsfeld hoher Frequenz bei Temperaturen unterhalb 1400° C ausgesetzt wird. Die Mischung kann noch bis zu 5 Proz. Ni oder Fe sowie bis 25 Proz. eines Nitrides eines Metalles der 5. Gruppe enthalten. Man arbeitet in einer Atmosphäre von Borwasserstoff.

Nach einer weiteren Erfindung von V. Sauter (Schweiz. P. 181867, 1936) soll der Metallkörper aus einem Metall der Gruppe 1b (Cu, Ag oder Au) und mindestens 2 Metallen der Gruppen 4 bis 8 des periodischen Systems bestehen, wobei der Anteil der Metalle der Gruppe 1b höchstens 70 Proz. beträgt. Der Metallkörper wird durch Fritten eines Gemisches der gepulverten Metalle mittels eines elektromagnetischen Wechselfeldes hergestellt.

Das Verfahren des Schweiz. P. 181868 von V. Sauter (1936) betrifft die Herstellung eines Hartmetallformkörpers von großer Zähigkeit, das darin besteht, daß man Karbide und Boride der Metalle der 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems mit soviel gepulvertem Ag vermengt, daß dessen Anteil höchstens 8 Proz. der Gesamtmischung beträgt. Das Gemisch wird in Formkasten gebracht und bei Temperaturen unter 900° C bis zur Verfestigung des Gemisches elektrischen Induktionsströmen von 5000—15000 V Spannung ausgesetzt. Man arbeitet in Anwesenheit von Edelgasen unter Druck.

Gemäß einem Vorschlage von A. Kratky im Schweiz. P. 183504 (Brit. P. 434830, 1936) wird ein aus Kohlenstoff und mindestens einem schwer schmelzbaren Element bestehendes Gemisch zu Stäben gepreßt, nachher bei 1800—2200° C zur Reaktion gebracht. Die Stäbe werden nach dem Erkalten pulverisiert, worauf das so gewonnene Karbidpulver zu Formlingen gepreßt, erhitzt und durch Schlag verdichtet wird. Die zur Durchführung des Verfahrens verwendete Vorrichtung ist durch 2 Elektroden gekennzeichnet, zwischen denen der zu verdichtende Formling, zwecks elektrischer Widerstandserhitzung, in waagerechter Lage einklemmbar ist und einem in geringer Entfernung über dem Formling angebrachten, in eine Matrize von der Größe des zu gewinnenden Hartkörpers passenden Schlagstempel.

In der Schweiz. P. 183738 (Brit. P. 444995, 1936) der Rheinischen Metallwaren- und Maschinenfabrik A. G. und des G. Boecker ist ein Verfahren zur Herstellung von Hartmetallkörpern für Schneidwerkzeuge, welche aus pulverförmigen Hartstoffen und einem sie verbindenden Hilfsmetall bestehen, beschrieben, wobei das Hilfsmetall auf galvanischem Wege auf und zwischen die Teilchen des auf der Kathode aufliegenden, aus fein gepulverten Hartstoffen vorgeformten Körpers abgelagert wird, und zwar bis zur vollständigen Ausfüllung aller, auch der kleinsten freien Zwischenräume in dem Hartmetallkörper.

Die Schweiz. P. 186611 (Franz. P. 814721, 1936) von C. Trenzen betrifft ein Verfahren zur Herstellung harter, verschleißfester Oberflächen auf Metallen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf der Metallunterlage eine Schicht eines Karbides, dessen Härte oberhalb 9,5 der Mohs'schen Härteskala liegt, aus einem Karbonyl desjenigen Elementes hergestellt wird, das im zu bildenden Karbid enthalten ist. Zur Karbidbildung wird Wolfram- oder Borkarbid benutzt.

Von P. Marth ist in der Schweiz. P. 193402 (1938) ein Verfahren zur Herstellung harter Stoffe hoher Festigkeit und Zähigkeit vorgeschlagen worden, wobei hochschmelzende Stoffe, wie Karbide, Nitride, Silizide, Boride von W, Mo, Ti, V, Zr, Ce, Si, Al, Be, Cr oder B auf Temperaturen über 3000° in Gegenwart von atomarem Wasserstoff erhitzt werden. Nach dieser Behandlung wird der entstandene Körper erkalten gelassen und zu geeigneten Stücken zerschlagen. Die Stücke dienen zum Besetzen von Bormeißeln oder zur Bearbeitung harter Stoffe dienender Werkzeuge.

(Schluß folgt.)

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

September 1939

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Juli-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Tagesnachrichten

Berlin. Prof. Dr. R. Mentzel, Chef des Amtes Wissenschaft im Reichsministerium für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung und Präsident der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Berlin, wurde zum Ministerialdirektor ernannt.

Prof. Dr. P. Debye, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik, Berlin-Dahlem, wurde zum Ehrenmitglied der Indian Academy of Sciences in Bangalore sowie der Nederlandsche Chemische Vereeniging und der Société Philomatique in Paris gewählt.

Prof. Dr. Hermann Leuchs, Ordinarius für organische Chemie, vollendete das 60. Lebensjahr.

Chemiker-Reichstreffen verschoben. Das für den 18. bis 23. September 1939 in Salzburg geplante Reichstreffen der Deutschen Chemiker ist, wie die Fachgruppe Chemie im NS.-Bund Deutscher Technik mitteilt, auf einen frühestmöglichen späteren Termin verschoben worden. Die Teilnehmerkarten behalten ihre Gültigkeit.

Die Firma I. D. Riedel-E. de Haën A.-G., Chemische Fabriken, Berlin-Britz, beging am 26. Aug. 1939 ihr 125jähriges Bestehen.

Bloemendaal (Holland). Prof. Dr. A. F. Holleman, der Verfasser der bekannten chemischen Lehrbücher, feierte am 28. August 1939 seinen 80. Geburtstag.

Breslau. Dr. phil. habil. H. Nitsche, Breslau, wurde zum Dozenten mit der Lehrbefugnis für Agrikulturchemie ernannt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Dresden. Dr. A. Heiduschka, o. Prof. der Technischen Hochschule Dresden, wurde auf seinen Antrag von den amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Frankfurt a. M. Dr. rer. nat. habil. Adolf Krebs wurde die Dozentur für physikalische Grundlagen der Medizin an der Universität erteilt.

Freiberg i. Sa. Dr.-Ing. habil. Alfred Jäggelt wurde unter Zuweisung an die Chemische Abteilung der Bergakademie Freiberg zum Dozenten für Chemische Technologie ernannt.

Halle. Dr. med. K. Pohle, Doz. für Pharmakologie an der Universität Halle, wurde zum außerplanmäßigen Prof. ernannt.

Hamburg. Dr. E. Jantzen, n. b. a. o. Prof. und Vorsteher der Abteilung für technische Chemie am Chemischen Institut der Universität Hamburg, wurde beauftragt, in der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät dortselbst die technische Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Dr. rer. nat. habil. W. Groth, Hamburg, wurde zum Dozenten für das Fach Physikalische Chemie unter Zuweisung an die Mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät ernannt.

Prof. Dr. Paul Rabe, ehem. Ordinarius für Chemie an der Universität, beging am 24. August 1939 seinen 70. Geburtstag.

Hannover. Prof. Dr. Ernst Baars, Leiter der Physikalischen und Chemischen Laboratorien der Akkumulatorenfabrik A.-G. in Hagen, wurde beauftragt, vom Wintersemester 1939/40 ab an der Technischen Hochschule Hannover das Lehrgebiet „Theorie und Technik elektrischer Akkumulatoren" zu vertreten, als Nachfolger des verstorbenen Honorarprofessors Dr. Lange.

Jena. Dr. C. Rohmann, n. b. a. o. Prof., Jena, wurde die freie Planstelle eines Konservators als Abteilungsleiter an der Anstalt für Pharmazie und Lebensmittelchemie in Jena übertragen.

Kiel. Prof. Dr. A. Lembke, Direktor am Bakteriologischen Institut der Preuß. Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Kiel, ist als Dozent für Bakteriologie in der Philosophischen Fakultät der Universität Kiel zugelassen worden.

Dr. phil. habil. Heinrich Thiele wurde in der Philosophischen Fakultät der Universität zum Dozenten für das Fach Angewandte Kolloidchemie ernannt.

München. Geh. Hofrat Dr. med. Dr. phil. h. c. W. Straub, o. Prof. in der Medizinischen Fakultät der Universität München, Direktor des Pharmakologischen Instituts, wurde wegen Erreichung der Altersgrenze von den amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Münster. Dr. phil. habil. Willy Oelsen wurde unter Zuweisung an die Philosophische und Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Münster zum Dozenten für das Fach Metall-Chemie ernannt.

Wien. Dr. med. H. Barrenscheen, n. b. a. o. Prof., Wien, wurde zum o. Prof. ernannt. Gleichzeitig wurde ihm der Lehrstuhl für Physiologische Chemie in der Medizinischen Fakultät der Universität Wien übertragen.

JENA^er GLAS

Ubbelohde-Viskosimeter

mit hängendem Kugelniveau

ein neues Kapillar-Viskosimeter

Sehr einfache Handhabung

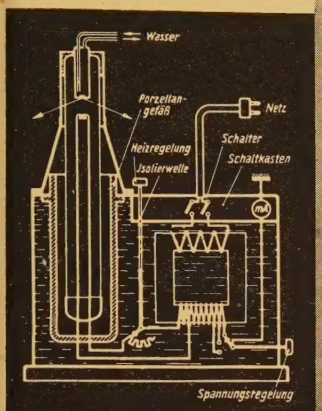
Hohe Meßgenauigkeit (± 0,1%)

SCHOTT & GEN. JENA

Verlangen Sie Druckschrift 5817 und ausführliche Beschreibung 5818 vom

JENA^er GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

SIEMENS
MESSTECHNIK

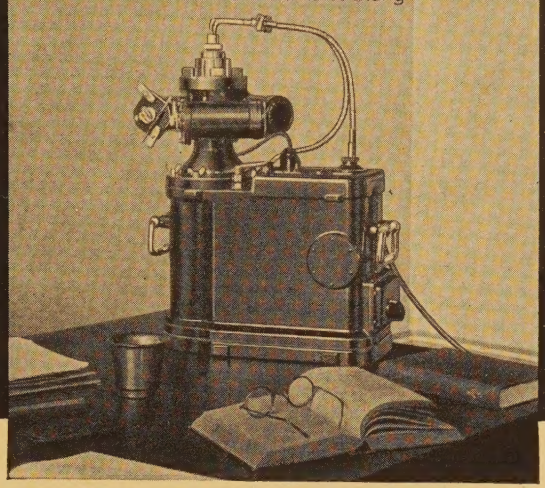


Schematische Schnittzeichnung und Schaltung

23174

KLEIN-RÖNTGENAPPARAT

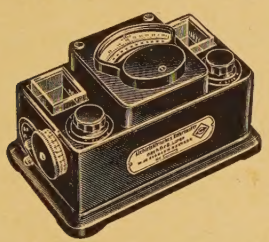
für Feinstruktur-Untersuchung



Einfache, gefahrlose Bedienung, vollkommener Hochspannungs- und Strahlenschutz. Große Dauerleistung (max. 45 kV bei 17 mA). Wirtschaftliches Arbeiten durch gleichzeitige Belichtung von 3 Aufnahmen. Vielseitige Verwendbarkeit, bequemer Anschluß, niedriger Preis.

SIEMENS & HALSKE AG
WERNERWERK · BERLIN-SIEMENSSTADT

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.
Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.
Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.
Zusatzgerät für Spektrallampen.
Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

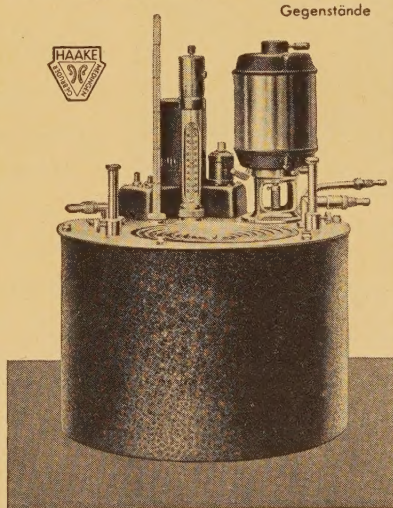
DR. B. LANGE
SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18
Fernruf: 85 08 88

Ultra-Thermostat

nach Höppler

Temperatur-Konstanz ± 0,005°

für angeschlossene Apparate und eingestellte Gegenstände



Gebr. Haake, Medingen bei Dresden
Zur Achema IX Frankfurt a. M. – 28. 6.–7. 7. 1940 – in Halle 1

Filed in Stacks

Demnächst erscheint:

Die
Ultrazentrifuge
Theorie, Konstruktion und Ergebnisse

Von

Prof. Dr. **The Svedberg** u. Dr. **K. O. Pedersen**

Direktor des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Upsala

Forschungsassistent am Physik.-chem. Institut der Universität Upsala

Unter Mitarbeit von

J. H. Bauer und **E. G. Pickels**, New York; **G. Boestad**, Stockholm; **E. O. Kraemer** und **J. B. Nichols**, Wilmington, Delaware; **O. Lamm**, Upsala; **A. S. Mc Farlane**, London und **R. Signer**, Bern

XII, 423 S., mit 154 Abb. und zahlreichen Tab.
Preis etwa RM 35.—

(Handbuch der Kolloidwissenschaft Band VII)

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

MEMBRANFILTER
Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfilter
nach **Prof. Zsigmondy**, in jeder Porenweite für
Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Emil Paßburg
und
Berthold Block
PB 80

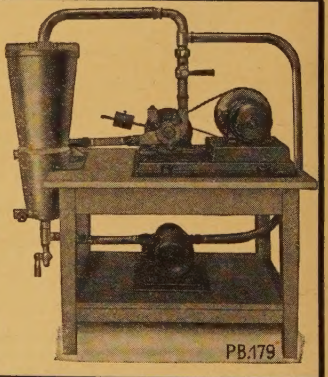
Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Charlottenburg 4
Fernsprecher: Berlin 963 123

Kolloidmühlen
Molaroidmühlen-Emulgatoren · Verdampfer Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere **Versuchsapparate** sind für **Industrie-Laboratorien** unentbehrlich


PB 179

Demnächst erscheint:

Einführung in die technische Fließkunde
Von Prof. Dr. **G. W. Scott-Blair**, National Institute for Research in Dairying, Shinfield, University of Reading, England
Ins Deutsche übertragen von Dr. H. Kauffmann, Leipzig
Etwa 140 Seiten, 20 Abbildungen. Preis brosch. etwa RM 9.—, geb. etwa RM 10.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Diesem Heft liegen 2 Prospekte der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei: 1. Remsen-Reihlen, Einleitung in das Studium der Chemie, 10. Aufl.; 2. Häbler, Physikochemische Medizin nach Heinrich Schade.